

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933.

N° 7.

Sur le Dosage du Peroxyde d'Azote

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 16 Février 1933

PAR

René VOUZELLAUD

PHARMACIEN

JURY { MM. TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

PARIS
IMPRIMERIE P. ROMME
13, RUE EUGÈNE-SUE
1933

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933.

N° 7.

Sur le Dosage du Peroxyde d'Azote

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 16 Février 1933

PAR

René VOUZELLAUD

PHARMACIEN

JURY { MM. TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

PARIS
IMPRIMERIE P. ROMME
13, RUE EUGÈNE-SUE
1933

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, Q I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. *, Q I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, Q I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, Q I.	Botanique générale.
BÉHAL, G. O. *, Q I.	Chimie organique.
Membre de l'Institut.	
PERROT, O. *, Q I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *, Q I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, Q I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, Q I.	Chimie analytique.
GORIS, *, Q I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, Q I.	Physique.
DAMIENS, *, Q I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, Q I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, Q I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, Q I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, Q I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, Q I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, *, Q I.
Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. *, Q I., et GUERBET, *, Q I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, Q I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques
LAUNOY, O. *, Q I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, Q I.	Minéralogie.
BACH, Q I.	Microbiologie.
PICON, Q I.	Chimie minérale.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, Q I.
PICON, Q I.
MASCRÉ, Q I.
FLEURY, Q I.

MM. BACH, Q I.
BEDEL, Q I.
RÉGNIER, Q I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, Q I., *agrégé*, chargés des T. P. de 1^{re} année Chimie générale.
FLEURY, Q I. et RÉGNIER, Q I.,
agrégés, chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, Q I. Micrographie.
LEROUX, Q I. Physique.
DEVAL, *, Q I. Microbiologie,
DELABY, *, Q I., PICON Q I. et MASCRÉ, Q I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en chef : M. BERNARD, Q I.

A MON MAITRE

MONSIEUR E. TASSILLY

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Officier de la Légion d'Honneur.

Témoignage de respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR R. FABRE

Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie.

Pharmacien des Hôpitaux de Paris.

A MONSIEUR BEDEL

Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Témoignage de respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

Témoignage de ma très grande affection.

MEIS ET AMICIS.

INTRODUCTION

Souvent dans les industries qui se servent d'acide azotique il se produit des vapeurs nitreuses à la suite de diverses réactions. Ces vapeurs, très toxiques, sont formées pour la plus grande partie de peroxyde d'azote.

Tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître que le peroxyde d'azote au contact de l'eau ou d'une solution basique donne, comme produits de décomposition, de l'acide azoteux et de l'acide azotique, ou les sels correspondants à ces acides. Par contre, les avis sont partagés sur la relation qui existe entre les quantités des deux corps ainsi formés (1-2).

Certains prétendent que l'acide azoteux et l'acide azotique se forment à molécules égales; d'autres au contraire affirment qu'il n'existe aucune proportion dans la formation des deux produits.

On a signalé également la grande solubilité du peroxyde d'azote dans les solvants organiques d'une façon générale. Mettant à profit cette propriété, M. Guye a pensé qu'il serait possible de baser sur elle des procédés de récupération des vapeurs nitreuses (3).

M. le Professeur Tassilly nous a demandé d'étudier ces deux questions : action du peroxyde d'azote sur les solu-

tions alcalines, et sa récupération préalable par les solvants organiques en vue du dosage.

Les différentes expériences que nous avons faites nous ont montré que les résultats obtenus varient avec le mode opératoire employé. Nous décrirons aussi complètement que possible les conditions dans lesquelles nous nous sommes placé.

Avant de commencer l'exposé de nos résultats, c'est pour nous un agréable devoir d'exprimer à M. le Professeur Tassilly, qui a bien voulu nous accepter dans son laboratoire et nous donner le sujet de cette thèse, l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour les précieux conseils et les encouragements qu'il nous a prodigués.

En ce qui concerne la préparation du peroxyde d'azote, M. le Professeur Damiens a mis à notre disposition les ressources de son laboratoire et a bien voulu nous faire profiter de ses conseils. Nous sommes heureux de lui exprimer ici nos vifs remerciements.

Nous tenons également à remercier M. le Professeur Fabre et M. le Professeur agrégé Bedel de l'honneur qu'ils nous font en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

Que M. Gesteau, Assistant de Physique à la Faculté de Pharmacie, trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance pour les nombreux conseils qu'il nous a donnés.

PLAN

Dans l'exposé de ce travail, nous adopterons le plan suivant :

Préparation et propriétés du peroxyde d'azote.

Exposé des différents dosages du peroxyde d'azote.

Examen des dosages des nitrites et des nitrates, produits de décomposition du peroxyde d'azote.

Action du peroxyde d'azote liquide sur les solutions basiques; dosage des produits qui en résultent.

Essai de récupération des vapeurs de peroxyde au moyen de barboteurs contenant des solutions de soude, de potasse ou un lait de chaux.

Solubilité du peroxyde d'azote liquide dans les solvants organiques étudiés (tétrachlorure de carbone, benzène, chloroforme); son dosage dans ces solutions.

Essai de récupération des vapeurs de peroxyde par les solvants cités plus haut.

Conclusion.

LE PEROXYDE D'AZOTE

Depuis très longtemps on connaît les vapeurs nitreuses. Boyle en 1671 les a décrites, mais leur composition ne fut déterminée que par les travaux de Berzelius, Gay-Lussac, Dulong, etc.

Les modes de préparation et de formation du peroxyde d'azote sont très nombreux.

On peut l'obtenir :

A) A partir de l'oxygène et de l'azote.

Jolibois et Sanfourche (4) ont étudié la formation du peroxyde d'azote par l'action de l'air ou de l'oxygène sur le bioxyde d'azote. Si les gaz sont dans la proportion pour former le peroxyde d'azote, après une seconde il n'y a pas encore de NO^2 , après 100 secondes il y en a 92 %.

La vitesse de combinaison de $2 \text{N}^2\text{O}^3$ avec O^2 pour former 4NO^2 est influencée par la température : rapide au dessous de 0° elle reste complète jusqu'à 200° , en devenant de plus en plus lente. Au-dessus de 200° il y a dissociation inverse. Celle-ci augmente avec la température, au point d'être totale à 600° (5).

Georges Claude (6) prépare le peroxyde d'azote par électrisation des mélanges correspondants d'oxygène et d'azote. Il cherche à amener le plus possible de NO formé à la température où il se transforme en peroxyde. Pour cela il opère sous pression élevée, car la vitesse de réaction est augmentée.

Von Lepel (7) dit que dans les arcs électriques c'est tout près de l'anode qu'il se fait le moins de NO^2 et au contraire tout près de la cathode qu'il s'en fait le plus.

Lunge (8) affirme que le peroxyde d'azote se trouve en quantités considérables dans toutes les chambres de plomb, alors que Raschig le conteste (9).

Un procédé industriel de fabrication de NO^2 consiste à oxyder le gaz ammoniac au moyen de l'air. La réalisation a donné lieu à plusieurs brevets (10-11).

Il se forme du peroxyde d'azote si l'on fait agir à 120° le bioxyde d'azote sur l'anhydride iodique (12).

B) A partir des nitrites et des nitrates.

Neelmeier (13) dit que l'iode dissout dans un solvant non aqueux (CCl^4), réagissant sur l'azotite d'argent à froid, engendre du peroxyde d'azote jouissant des propriétés habituelles :



Winand (14) traite un mélange équimoléculaire d'azotate et d'azotite par l'acide sulfurique fumant contenant un sulfate acide (qui évite le départ de l'anhydride sulfurique).



On peut faire réagir le sulfate-acide de nitrosyle sur un azotate.

Le nitrate de plomb bien sec $(\text{NO}^3)^2\text{Pb}$ est souvent employé (15-16). Ce corps pulvérisé est chauffé jusqu'à émission de vapeurs rouges de façon à chasser l'eau interposée entre les cristaux. On l'introduit alors dans une cornue en verre peu fusible et on le décompose par la chaleur. La cornue est reliée à un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant. L'oxyde de plomb reste dans la cornue et le peroxyde d'azote qui distille est condensé dans le tube refroidi.



L'oxygène qui s'échappe empêche la formation d'oxydes inférieurs.

Egoroff (17) chauffe le nitrate de plomb au moyen d'une grille à analyse dans un tube de verre de 4 centimètres de diamètre, fermé à un bout par un manchon en fer et communiquant avec une colonne de verre contenant de la pierre ponce imprégnée d'une solution de sulfate de cuivre. A la suite se trouve un récipient en verre plongeant dans un mélange réfrigérant.

La Société « l'Azote Français » (18) calcine l'azotate de calcium en présence d'un excès d'air entre 500 et 600°.

Bogorodsky (19) a obtenu le peroxyde d'azote dans l'électrolyse des azotates alcalins fondus.

C) On peut enfin préparer NO^2 à partir de l'acide azotique.

Mitscherlich (20) signale qu'en distillant avec beaucoup de précautions de l'acide nitrique fumant, et en condensant les vapeurs dans un flacon refroidi, on obtient deux liquides « qui se comportent l'un et l'autre comme l'huile et l'eau quand on les agite ensemble ». Le liquide le plus léger est le peroxyde d'azote. Une distillation fractionnée permet de l'obtenir seul.

On peut provoquer la décomposition de l'acide azotique par réduction à l'aide de métaux, de certains métalloïdes ou de composés minéraux ou organiques.

D'après Bagster (21), qui a étudié l'action du cuivre sur l'acide azotique, les gaz dégagés dans cette réaction renferment une proportion de NO^2 d'autant plus grande que NO^3H est plus concentré. Dans le cas de NO^3H de densité égale à 1,4 la proportion de NO^2 est de 85 à 90 %.

Avec de l'acide azotique de densité égale à 1,3 cette proportion n'est plus que de 15 à 20 % et elle devient plus faible encore pour NO^3H de densité égale à 1,25.

Pascal (22) a préparé de grandes quantités de peroxyde d'azote en réduisant par le soufre l'acide résiduaire de nitruration du coton. L'opération doit être conduite avec précaution.

Citons enfin une des réactions les plus employées pour la production du peroxyde d'azote. C'est l'action de l'acide arsenieux sur l'acide azotique.

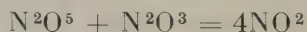
Hasenbach (23) se sert d'acide arsenieux et d'acide azotique d'un poids spécifique égal à 1,5. Il obtient ainsi du peroxyde mais en petite quantité. Si on prend de l'acide azotique d'un poids spécifique égal à 1,38-1,40, dit-il, l'oxydation est très uniforme et on obtient dans le vase à condensation un liquide vert sombre, qui est un mélange d'acide azoteux et de peroxyde d'azote. Le premier se chasse difficilement par distillation fractionnée, alors qu'on l'élimine facilement en faisant passer dans le peroxyde d'azote un courant d'oxygène ou d'air atmosphérique. Une distillation fractionnée donne ensuite du peroxyde d'azote pur.

Geuther (24) se sert également de l'acide arsenieux et de l'acide azotique de densité égale à 1,4.

Sir William Ramsay (25) recommande la méthode suivante comme étant la meilleure pour préparer le peroxyde d'azote pur :

Le liquide huileux bleu vert, que l'on considère comme un mélange de NO^2 et N^2O^3 , et qui est obtenu en condensant les produits de l'action de l'acide arsenieux sur l'acide azotique, est ajouté à une solution de P^2O^5 dans l'acide nitrique bien refroidi. Après agitation du mélange le liquide supérieur est décanté et distillé.

L'auteur suppose que les deux oxydes réagissent ainsi :



Enfin Groves (26) dit qu'on peut employer l'acide sulfurique à la place de P^2O^5 .

MÉTHODE SUIVIE

Pour la préparation du peroxyde d'azote dont nous sommes servi, nous avons employé cette dernière méthode. L'opération se fait en deux fois :

1^o Obtention du liquide bleu vert composé d'un mélange de NO^2 et N^2O^3 .

2^o Séparation de ces deux corps.

Voici comment nous avons opéré :

L'appareil se compose d'une cornue tubulée bouchée émeri, dont le col est effilé à son extrémité en un tube cylindrique de 7 à 8 millimètres de diamètre. Ce tube, recourbé verticalement, pénètre dans une ampoule à long col. L'ampoule et la cornue sont réunies au moyen d'un bouchon de liège percé en son centre pour laisser passer le tube cylindrique. On paraffine le joint ainsi obtenu, de façon à éviter la fuite des vapeurs nitreuses. La cornue plonge dans un bain-marie alors que l'ampoule est refroidie au moyen d'un vase de Dewar contenant un mélange de neige carbonique et d'acétone.

On met dans la cornue une partie d'acide arsenieux et deux parties d'acide azotique à 40° Bé de densité égale à 1,38. Le mélange est chauffé progressivement au bain-marie.

Le liquide laisse rapidement échapper d'épaisses vapeurs brun-rouge qui vont se condenser dans l'ampoule refroidie, au fur et à mesure de leur formation. On arrête la distillation quand l'acide arsenieux s'est pris en une masse verdâtre. Le produit de la condensation contenu dans l'ampoule est, suivant la température, un liquide très mobile bleu vert ou un solide bleu.

Ce liquide bleu vert est redistillé dans un appareil semblable au précédent après l'avoir mélangé à deux parties d'acide azotique et une partie d'acide sulfurique. Il suffit de chauffer très légèrement au bain-marie (vingt degrés environ) pour voir se dégager le peroxyde d'azote, qui va se condenser dans l'ampoule. On obtient ainsi un liquide jaune-brun très mobile ou, si l'on refroidit d'avantage, un solide incolore sous forme de petites aiguilles soyeuses. On arrête la distillation lorsqu'on voit se con-

denser dans le col de la cornue quelques gouttes d'un liquide bleuté.

Avant de démonter l'appareil, il faut avoir soin de refroidir la cornue pour éviter que les vapeurs de peroxyde ne se répandent dans le laboratoire. Cette précaution étant prise, on peut enlever l'ampoule contenant le NO^2 solide, tandis que la cornue est plongée dans une grande quantité d'eau pour éviter un nouveau dégagement de vapeurs.

Nous avons fait des essais avec de l'acide nitrique monohydraté fumant ($48^\circ \text{B}^\circ \text{D} = 1,49$). Nous n'avons pas obtenu le liquide bleu vert signalé plus haut, mais un liquide jaune doré répandant d'épaisses vapeurs brunes. Ce liquide, abandonné à l'air libre, laissait un résidu incolore ayant une réaction acide.

En le refroidissant fortement dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, on obtenait un produit cristallisé, se solidifiant sur les parois du récipient par plages circulaires jusqu'à ce que toute la masse soit prise. Les cristaux n'étaient pas parfaitement blancs, mais légèrement teintés de jaune.

Conservation

La conservation du peroxyde d'azote présente quelques difficultés. Il ne peut pas être conservé dans des flacons fermés par des bouchons de liège ou de caoutchouc, car ces corps sont très rapidement attaqués. Il n'est pas davantage possible de le mettre dans des flacons bouchés émeri, la pression due à NO^2 gazeux à l'intérieur du flacon pouvant soulever le bouchon.

Un seul mode de conservation est possible : c'est la répartition en ampoules scellées. Il est difficile cependant de garder dans une seule ampoule tout le peroxyde d'azote obtenu, pour prélever chaque fois la quantité nécessaire à un dosage. Il faudrait pour cela briser le col de l'ampoule à chaque prise d'essai pour le fermer de nouveau après

celle-ci. Or il n'est facile de sceller l'ampoule que si elle présente un col assez long pour que la chaleur nécessaire à la fusion du verre ne volatilise pas le peroxyde d'azote, qui, en s'échappant, empêche d'obtenir une fermeture parfaite. Il ne nous reste qu'une solution : la répartition en petites ampoules. Chacune de celles-ci pourra servir à un dosage.

Nous avons essayé de faire cette répartition au moyen d'une seringue de Pravaz et d'une aiguille en platine, mais nous perdions chaque fois une notable quantité de peroxyde. Sur les conseils de M. le Professeur Tassilly, nous nous sommes alors servi d'ampoules constituées par de petits tubes de verre cylindriques, fermés à une extrémité et étirés en un col étroit à une certaine distance de l'autre extrémité. Ce genre d'ampoule présente plusieurs avantages. L'extrémité supérieure sert d'entonnoir pour la répartition du peroxyde d'azote, et le simple passage dans la flamme d'un Bunsen de la partie étirée permet une soudure rapide des ampoules.

Pour la répartition, on les refroidit à leur extrémité inférieure par un mélange de neige carbonique et d'acétone : le peroxyde est amené à une température voisine de son point de solidification avant d'être transvasé. Il est ensuite solidifié dans les ampoules, qui sont alors facilement scellées.

Un autre avantage de cette répartition est de savoir le poids exact de peroxyde employé avec chaque ampoule. Celles-ci sont numérotées et pesées vides très exactement. Après y avoir introduit le peroxyde d'azote on les pèse de nouveau avec la partie supérieure provenant de la fusion du col. La différence de poids donne la quantité de NO^2 .

Il est facile de voir si les ampoules sont parfaitement fermées, en les examinant la pointe dirigée vers le bas. Dans le cas d'une mauvaise fermeture le peroxyde d'azote

s'échappe avec un petit sifflement sous forme d'une traînée brunâtre.

PROPRIÉTÉS

Les propriétés physiques du peroxyde d'azote le font facilement reconnaître. Il présente en effet la particularité de changer de couleur avec son état et avec la température.

A —25° c'est un solide cristallisé en prismes incolores.

A —10° c'est un liquide à peu près incolore; il est jaune pâle jusque vers 0° et sa teinte augmente jusque vers 20°, température à laquelle il bout en émettant des vapeurs rouge-brun, qui deviennent encore plus foncées à haute température.

Nauman (27) a trouvé qu'aux environs de 11° une molécule de peroxyde d'azote occupe deux volumes, tandis qu'à 135° et au-dessus elle occupe quatre volumes.

Salet (28) a émis l'opinion que le peroxyde d'azote est incolore quand sa densité de vapeur correspond à la formule N^2O^4 et que c'est le corps NO^2 qui est coloré en brun. Les expériences ont confirmé son hypothèse. La densité de ce gaz par rapport à l'hydrogène, déterminée à 25°, donne 38, qui est un chiffre intermédiaire entre 46 et 23, densités correspondant aux formules N^2O^4 et NO^2 . Aussi certains auteurs admettent que ces vapeurs ne sont pas constituées par un corps pur, mais qu'elles renferment deux corps : N^2O^4 et NO^2 .

La densité de ce mélange gazeux diminue avec la température et est égale à 23 vers 200°. A cette température on aurait seulement NO^2 alors qu'au dessous on aurait transformation reversible entre NO^2 et N^2O^4 :

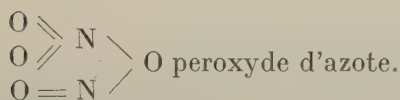
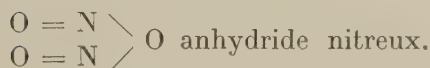
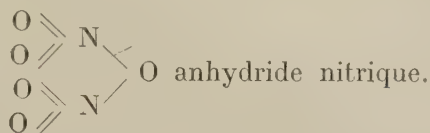


Ceci expliquerait les différentes teintes que présente le peroxyde : teintes qui varient avec la température, c'est-

à-dire avec la proportion de NO^2 , dans le mélange ($\text{N}^2\text{O}^4 + \text{NO}^2$).

Longtemps le peroxyde d'azote a été appelé acide hypoazotique : ce terme est impropre, car si l'on fait agir sur lui une base il donne naissance non pas à un seul sel qui serait celui de l'acide hypoazotique, mais à deux sels : le nitrate et le nitrite de la base employée.

Au lieu de considérer le peroxyde d'azote comme un acide, il semble qu'on doive le considérer comme un anhydride mixte (29).



Le peroxyde d'azote chauffé à 500° pendant une heure dans un tube scellé résiste à la décomposition : c'est le plus stable des oxydes d'azote.

Une série d'étincelles électriques le décompose en ses éléments.

Smith (30) a étudié la tension de vapeur du peroxyde d'azote parfaitement desséché. Il s'ensuit qu'une dessiccation aussi poussée que possible de N^2O^4 augmente sa tension de vapeur entre 0° et 30° de 3 à 24 millimètres. Cette différence peut être expliquée par le déplacement de l'équilibre $\text{N}^2\text{O}^4 \rightleftharpoons 2\text{NO}^2$ dans le sens de NO^2 . La tension de vapeur ne prend une valeur constante qu'après un temps assez long.

La chaleur spécifique apparente de N^2O^4 a été déter-

minée (31) entre 33° et 98°. Elle passe par un maximum à 62°. Elle varie de 11,4 à 37°73 à 17,5 à 97°51.

La solubilité (32) de NO^2 dans NO^3H absolu est élevée et sensiblement égale à celle de NH^3 dans H^2O . Dans la solution on doit supposer l'équilibre :



qui suit étroitement les variations de température.

La dissociation de N^2O^4 s'accomplit d'une manière relativement lente dans le système contenant OH^2 et beaucoup plus rapidement dans celui contenant l'acide absolu.

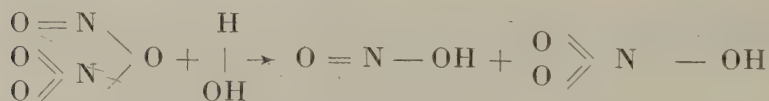
Le peroxyde d'azote brûle en solutions organiques.

Le mélange avec le sulfure de carbone brûle lentement avec une flamme douée de radiations chimiques légèrement abiotiques (33). Ce même mélange détone avec une extrême violence sous l'influence d'une amorce fulminante (Turpin). La température d'explosion du mélange $\text{H}^2 - \text{O}^2$ peut descendre à 0° quand on lui ajoute une quantité de NO^2 comprise entre certaines limites (34-35).

Le chlore (36) n'agit pas sur le peroxyde d'azote fortement refroidi, mais si le mélange des vapeurs de Cl et de NO^2 est chauffé dans un tube à combustion, on obtient une combinaison des deux.

On obtient par condensation un liquide ayant les propriétés de NO^2Cl .

A 0° une petite quantité d'eau (37) dédouble le peroxyde d'azote en acide azotique et acide azoteux.



Dans cette réaction on voit se former deux couches : une bleue à la partie inférieure, qui est formée par l'acide azoteux, l'autre à la partie supérieure, à peine colorée, et qui est constituée par l'acide azotique contenant un peu d'acide azoteux en dissolution.

Avec l'ozone (38) on a la réaction :

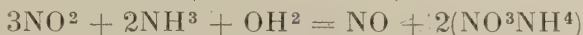
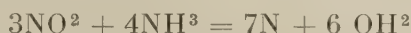


et en présence d'eau

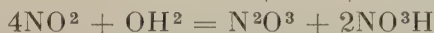


Cette réaction reversible va surtout vers la droite et il se sépare NO^3H .

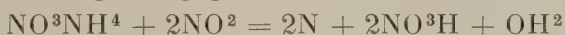
L'oxyde de carbone est oxydé en CO^2 par le peroxyde d'azote (39). Le gaz ammoniac (40) réagit énergiquement sur le peroxyde d'azote. On fait arriver du gaz ammoniac refroidi à -20° sur du peroxyde d'azote également refroidi. Il se forme de l'azotate d'ammoniaque, de l'azote et de l'oxyde azotique.



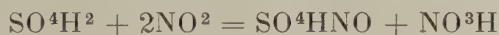
Le peroxyde d'azote réagit lentement sur NH^4Cl qui se liquéfie à son contact.



Le peroxyde d'azote agit sur les azotate et sulfate d'ammonium dans les mêmes conditions que sur le chlorure, mais le gaz dégagé est exclusivement de l'azote.



L'acide sulfurique dédouble le peroxyde d'azote en sulfate de nitrosyle et acide azotique.



Le peroxyde d'azote réagit sur la soude suivant l'équation (41) :



La réaction est semblable avec la potasse.

Nous reviendrons plus loin sur ces réactions, qui servent de base à de nombreux dosages du peroxyde d'azote.

D'après Briner (42), le peroxyde d'azote sec, à l'état liquide ou à l'état gazeux, réagit avec CO^3Ca en donnant :

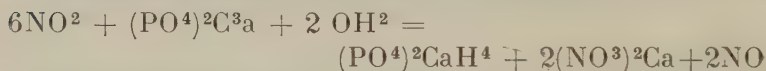


La vitesse d'absorption du peroxyde d'azote est fortement accrue par l'élévation de température.

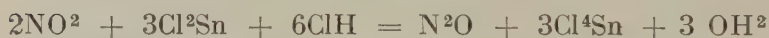
D'après le même auteur, NO^2 réagit sur la chaux en donnant du nitrite de Ca et NO. L'absorption n'est pas régulière en raison de la consistance pâteuse prise par la substance solide sous l'effet de la réaction, ce qui gêne la pénétration de NO^2 dans la masse.

Le phosphate tricalcique (43) n'est pas attaqué d'une manière appréciable par NO^2 liquide ou gazeux à l'état sec. En présence d'une goutte d'eau, le phosphate tricalcique est transformé en phosphate bicalcique; si l'eau est en plus grande quantité on obtient du phosphate monocalcique. En même temps il se forme du nitrate de Ca et il se dégage de l'oxyde d'azote sans production de nitrite.

Cette transformation peut être représentée par :



Le chlorure stanneux réduit NO^2 (44) :



Le mercure décompose vivement le peroxyde d'azote (45). La vitesse de réaction est augmentée par la lumière. On peut aussi constater une accélération de la réaction dans l'obscurité, quand elle est effectuée dans un vase ayant déjà servi.

Le plomb est lentement oxydé.

A la température ordinaire, le benzène et le toluène ne réagissent que faiblement sur le peroxyde d'azote.

Après quelques semaines en tube fermé, ou après quelques jours par libre accès de l'humidité de l'air, la plus

grande partie du benzène est transformée en nitrobenzène (46). Il se dépose sur les parois une assez abondante masse d'aiguilles incolores rayées. A 80° le peroxyde d'azote réagit sur le benzène en donnant une faible quantité de nitrobenzène (47). Il se forme principalement du trinitrobenzène, de l'acide picrique, du CO² et de l'acide oxalique.

Il est à noter que le trinitrobenzène se forme alors qu'il reste un excès de benzène non attaqué.

A la suite des explosions de Bodio et Zschornewitz (Tessin), qui ont eu lieu pendant la distillation d'un mélange de peroxyde d'azote et de benzine pour en retirer le peroxyde, Schaarschmidt a cherché à expliquer comment s'est produit l'accident (48).

D'après lui, les benzines agissent aussitôt sur NO² avec un fort dégagement de chaleur, tandis que les carbures aromatiques ne sont que lentement attaqués, mais réagissent avec explosion aussitôt que la pression prend une valeur considérable. Les appareils de refroidissement du peroxyde d'azote sont soumis à un travail énorme pendant la période du refroidissement et celle du réchauffement, aussi le métal n'a pu supporter sans fissures les tensions produites.

Berl a voulu vérifier ces affirmations et a fait des expériences sur des mélanges de benzène et de peroxyde d'azote (49). Dans la plupart des cas, ses résultats contredisent ceux de Schaarschmidt. Il n'observe pas d'échauffement considérable dans ces mélanges, qui, noyés dans l'eau ne donnent pas une notable augmentation de température.

Raschig explique ces explosions par la formation à froid d'une pandastite (50).

Le peroxyde d'azote attaque très rapidement le caoutchouc. Emden a étudié son action à une température comprise entre -10° et +5° sur une solution dans le

tétrachlorure de carbone des caoutchoucs de l'Hevea brasiliensis et du Parthenium argentatum (51).

Il a obtenu un nitrosate $C^{10}H^{16}O^6N^2$ sous forme d'une poudre blanche.

Battegay signale l'emploi du peroxyde d'azote comme agent nitrant à la place d'un mélange d'acide nitrique-acide sulfurique (52).

La fabrication moderne de l'acide nitrique passant par l'intermédiaire du peroxyde de l'azote, l'utilisation de ce dernier pour la nitration présente l'avantage de supprimer la phase finale d'une transformation de peroxyde d'azote en acide azotique. Cette transformation est assez complexe et ne se fait pas sans difficulté technique.

A basse température l'alcool absorbe très complètement les vapeurs nitreuses. En faisant agir à -20° de l'air chargé de 1 à 2 % de vapeurs de peroxyde d'azote sur de l'alcool à 95° MM. Tassilly et Leroide ont obtenu la formation d'éthers nitreux et nitrique. Des essais faits en vue de transformer ces éthers en sels calciques n'ont pas donné de résultats pratiques (53).

Le peroxyde d'azote est très corrosif: il détruit la peau en la colorant en jaune.

Récupération et dosage du peroxyde d'azote

Nous avons vu que de très nombreuses réactions donnent naissance au peroxyde d'azote : aussi ce corps se rencontre-t-il souvent comme sous-produit de nombreuses industries.

La toxicité de ces vapeurs d'une part, et d'autre part la possibilité de les transformer en acide azotique ou de s'en servir comme agent de nitration ont poussé de nombreux auteurs à chercher quels étaient les meilleurs procédés d'absorption ou de récupération.

Une des façons les plus simples d'absorber ces vapeurs consiste à les faire barboter dans l'eau.

En 1907, Ramsay proposait l'absorption des gaz nitreux par les phosphates de magnésium, de fer et d'aluminium (54).

En 1910, Guye dissout à froid les vapeurs nitreuses dans les solvants organiques et les récupère par distillation ou cristallisation (55).

Le nombre des solvants qui peuvent être employés est très grand ; mais, certains d'entre eux étant plus ou moins attaqués par le peroxyde d'azote, l'auteur conseille les hydrocarbures saturés et leurs dérivés halogènes et nitrés, et les dérivés halogénés et nitrés des hydrocarbures aromatiques.

Le choix du corps organique doit varier suivant que les gaz à récupérer sont plus ou moins dilués dans des gaz inertes. Si les oxydes sont très dilués, il vaut mieux se servir de solvants à point d'ébullition élevé, de façon à diminuer la perte due à l'entraînement par les gaz, soit à l'état de vapeurs, soit à l'état de gouttelettes ou vésicules liquides très fines.

Barnes en 1926 a cherché dans une série d'expériences, si l'absorption de NO^2 par les alcalis était complète : il a trouvé dans cette action un résidu pratiquement négligeable (56). Il conclut que le peroxyde d'azote peut être séparé d'un mélange de composés oxygénés de l'azote, par absorption au moyen de soude grossièrement concassée ; il est avantageux de tamiser la soude de façon à éliminer les particules trop fines. La durée de contact doit être limitée à une minute.

A l'absorption par les bases, certains auteurs préfèrent celle par l'acide sulfurique : nous verrons aux dosages les raisons qui leur font choisir ce corps.

Dans le commerce on trouve un gel de silice qui se présente sous forme d'une substance vitreuse. On a signalé en 1927 le pouvoir absorbant de ce corps dû à la grande surface que présentent les particules dont il est formé (57). Il absorbe tout particulièrement les vapeurs nitreuses.

En 1927 également Morris indiqua un autre moyen d'absorption des vapeurs nitreuses (58).

Le peroxyde d'azote en concentration de 10 à 16 % est absorbé dans de l'eau ou des solutions d'acide nitrique contenant des phosphates en suspension, ce qui augmente sensiblement la capacité d'absorption des solutions. Il se produit du nitrate de calcium et le phosphate insoluble est transformé en phosphate soluble $(\text{PO}^4)^2\text{CaH}^4$.

Procédés de Dosage

Certains procédés de dosage du peroxyde d'azote utilisent des déterminations physiques, alors que d'autres sont basés sur des réactions chimiques.

Copaux (H. et A.) indiquent un procédé de dosage du peroxyde d'azote, qui repose sur l'emploi de la pile photo-électrique servant comme photomètre d'absorption (59).

On fait circuler des mélanges synthétiques d'air et de bioxyde d'azote dans un tube de 10 centimètres de long.

formé par des glaces sensiblement parallèles interposées entre une lampe de 50 bougies environ et la pile photo-électrique munie de ses accessoires ordinaires: galvanomètre sensible et batterie légère donnant un potentiel accélérateur de 120 volts. La lumière doit être sensiblement monochromatisée par un écran de verre bleu pour accroître la sensibilité relative de la mesure en n'admettant dans l'appareil que les radiations absorbables par le corps à doser.

On trace alors la courbe des déviations galvanométriques en fonction de la teneur en peroxyde d'azote déterminée chimiquement sur un échantillon de gaz prélevé au moment de la lecture.

Il est nécessaire de disposer d'une source lumineuse bien constante. A cette condition, l'approximation est suffisante: par exemple, sur une teneur de 0,2 % en NO^2 on apprécie des variations de 0,02 %.

Whittakér indique un moyen rapide de détermination de NO^2 dans les mélanges de peroxyde et d'air (60).

On mesure le volume de l'échantillon gazeux à 156° dans une pipette chauffée par des vapeurs de monobromobenzène contenant une huile spéciale ne réagissant pas sur NO^2 ; le gaz passe immédiatement après la mesure dans un absorbeur rempli d'acide sulfurique concentré, et le gaz débarrassé du peroxyde d'azote est de nouveau mesuré à la pipette.

Ogier donne une méthode pour caractériser de petites quantités de peroxyde d'azote (61).

On traite le gaz par un peu d'eau ou d'alcali, et on met la solution en contact avec du sulfate ferreux pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré: il se produit une coloration lilas; cette réaction est très sensible quand on a soin d'éviter tout échauffement du liquide en présence de l'acide sulfurique concentré.

Le procédé colorimétrique suivant est préconisé par

Francis et Parsons pour le dosage des oxydes d'azote en faible concentration dans les produits de combustion du gaz de houille et dans l'air (62).

Les oxydes d'azote sont absorbés par une solution acide de H_2O_2 dans un espace clos. Après l'absorption, la solution est rendue alcaline au tournesol, au moyen de potasse normale, et évaporée à sec au bain marie. Le résidu sec est humecté avec de l'acide phenoldisulfonique rendu ammoniacal et étendu à 100 cc.

On compare dans des tubes de Nessler, avec la solution étalon. Cette méthode permettrait de doser les oxydes d'azote dans l'air atmosphérique, qui en contient moins de 1 pour 1.000.000. Dans ce cas, les oxydes sont condensés par l'air liquide avant d'être absorbés par H_2O_2 acide.

Lympe et Berl indiquent un procédé de dosage qui consiste à agiter l'air à analyser avec de l'eau, et à titrer l'acidité du liquide. Ce procédé laisse échapper une proportion importante de vapeurs nitreuses (63).

Le dosage employé par Geake et Squire est le suivant (64). La prise d'échantillon se fait dans un flacon dont le bouchon est traversé par un tube recourbé à l'intérieur de ce récipient et dont la communication avec l'air extérieur est assurée au moyen d'un robinet. Le flacon contient 24 cc.³ d'une solution de MnO_4K $N/2$ au-dessus de laquelle on a fait le vide. Il suffit d'ouvrir le robinet pour faire rentrer le gaz à analyser. Le peroxyde est rapidement absorbé.

Sur la solution ainsi obtenue, on titre l'excès de permanganate par le sulfate de fer $N/2$.

Les méthodes de dosage les plus employées sont certainement celles qui sont basées sur l'absorption de NO_2 par la soude ou les alcalis d'une part, ou par l'acide sulfurique concentré d'autre part. Le choix de l'un ou de l'autre de ces absorbants a été le sujet d'une longue controverse entre Raschig (65) et Lunge (66).

Raschig se sert de soude $N/10$ pour absorber les vapeurs nitreuses et dose ensuite les produits de la réaction. Il trouve une quantité de nitrite égale à celle du nitrate; il en conclut que le peroxyde d'azote se décompose ainsi à molécules égales en nitrite et nitrate, et qu'il est parfaitement absorbé par la soude.

A l'appui de ses affirmations il donne les chiffres obtenus au cours de ses expériences. Il signale que les essais de récupération faits avec SO^4H^2 concentré lui ont donné un excès d'acide azoteux et une perte de produit azoté.

Raschig croit que la grande viscosité de l'acide sulfurique est la principale raison des pertes éprouvées dans l'absorption par ce corps.

Les portions d'acide saturées de produits nitreux par leur contact avec les bulles de gaz ne se mélangent pas aussi rapidement à la masse que cela se produit avec $OHNa\ N/10$, qui est très fluide.

D'après lui, les expériences faites avec du peroxyde pur liquide ont montré, que lorsque ce corps, entraîné par un courant d'oxygène, est absorbé par la soude, la perte n'est que de 5 % tandis qu'elle est de 15 % avec l'acide sulfurique.

Lunge, au contraire, affirme que les résultats sont plus réguliers dans le cas de l'absorption au moyen d'acide sulfurique. La substitution de la soude étendue à celui-ci, dit-il, ne présente aucun avantage, mais au contraire introduit une cause d'erreur, car la lessive de soude se comporte comme l'eau vis-à-vis des oxydes de l'azote et il se manifeste les mêmes irrégularités dans son action: l'acide azoteux étant décomposé pour donner un excès d'acide azotique.

Sanfourche, qui a longuement étudié les oxydes d'azote, est favorable à l'absorption par l'acide sulfurique (67). Il explique son choix par le fait que l'action des vapeurs nitreuses sur les lessives alcalines ne s'exerce suivant le

mode généralement admis, que si l'alcali est constamment en excès. S'il se trouve en déficit, l'eau de la solution agit pour donner $(\text{NO}^3\text{H} + \text{NO})$ tandis que NO^3H vient augmenter la proportion de nitrate. NO se réoxyde si l'atmosphère contient de l'oxygène et demeure inaltéré dans le cas contraire.

Si tous les oxydes d'azote ne sont pas absorbés la réaction se passe en phase gazeuse, grâce à la vapeur d'eau. Il se forme un brouillard de NO^3H et il se dépose sur les parois de la rosée acide malgré la présence dans le fond, de la lessive alcaline en excès. Le dosage serait faussé par cet acide vésiculaire qui est très difficile à retenir.

Pour ces raisons Sanfourche préfère employer l'acide sulfurique, qui met à l'abri de ces causes d'erreur; toutefois il estime qu'il est nécessaire de prendre certaines précautions faute desquelles on se trouverait dans un état d'oxydation trop peu avancé, c'est-à-dire l'inconvénient contraire de celui présenté par la soude (68).

Cômmе conclusion, Sanfourche dit que l'emploi des lessives alcalines pour l'analyse des gaz nitreux peut conduire à des résultats erronés par suite de réactions secondaires :

1° En phase gazeuse, les oxydes de l'azote agissant sur la vapeur d'eau forment de l'acide nitreux, qui par sa décomposition ajoute de l'acide nitrique à celui formé directement.

2° La même réaction se passe dans la solution si l'alcali se trouve en défaut en un point quelconque, même s'il est en excès dans l'ensemble.

3° Un autre processus risque d'intervenir, si le défaut d'alcali provoque la formation locale d'acide nitrique; celui-ci peut décomposer le nitrite déjà formé, libérant l'acide nitreux, qui se détruira bientôt en donnant naissance à de nouvelles quantités d'acide nitrique.

Tous ces inconvénients ne seraient évités que si l'on

était assuré de l'absorption intégrale durant le premier trajet à travers la solution alcaline, celle-ci étant en fort excès et vivement agitée. C'est à cause de ces conditions, qui ne sont pas toujours faciles à réaliser, que Sanfourche préfère l'absorption sulfurique.

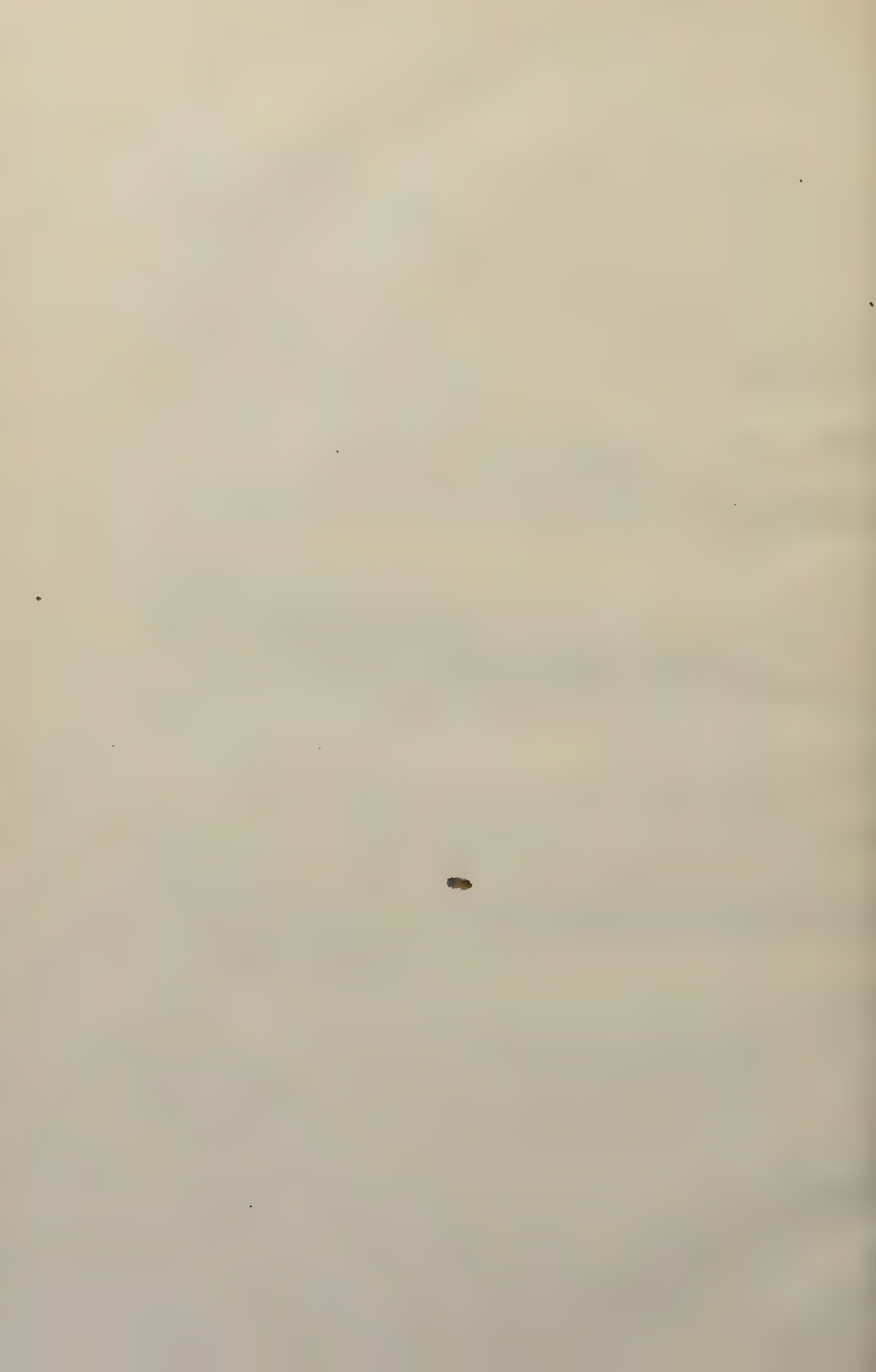
Kohn Abrest considère la fixation des vapeurs de peroxyde d'azote par un alcali comme le moyen le plus rapide et le plus efficace (69). La réaction :



serait très sensiblement exacte quand il s'agit de faibles quantités de peroxyde d'azote dans l'air.

Comme nous venons de le voir, l'absorption par la soude et l'absorption par l'acide sulfurique ont chacune des partisans et des adversaires.

Profitant des expériences et des observations des auteurs que nous venons de citer, nous avons fait quelques dosages des produits de l'action de NO^2 sur la soude, la potasse ou un lait de chaux. Pour éviter que le peroxyde ne soit en excès en certains points de la solution par rapport à l'alcali, nous avons eu soin d'agiter vigoureusement. Pour avoir des résultats plus réguliers, nous avons effectué nos absorptions à une température voisine de 0° .



Dosage des Nitrites

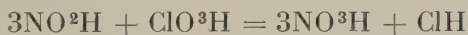
Tous les auteurs admettent que l'action de NO^2 sur une base donne un nitrite et un nitrate, et que c'est sous ces deux formes que le peroxyde d'azote peut être dosé.

Nous avons pensé qu'il serait bon d'examiner différents dosages de ces corps et de vérifier sur des solutions de titre connu l'exactitude des procédés que nous voulons employer.

L'importance qu'il y a de pouvoir déceler la présence des nitrites dans une eau, a fait que de nombreuses recherches ont été effectuées sur ce sujet et que beaucoup de dosages ont été mis au point.

Nous n'en citerons que quelques-uns, pris parmi les plus connus, en laissant de côté les dosages colorimétriques, gênés le plus souvent par la présence simultanée des nitrites et des nitrates dans les solutions que nous avons à étudier.

En 1897, Grützner donne un procédé de dosage des nitrites, utilisant la réaction qui a lieu entre l'acide nitreux et l'acide chlorique (70).



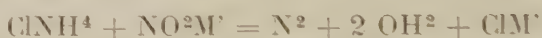
Si l'on ajoute, à une solution étendue de nitrite, du chlorate de potasse et du nitrate d'argent, et qu'on acidifie ensuite par l'acide azotique, il se forme immédiatement un précipité de chlorure d'argent.

Après avoir bien agité, on titre par la solution $N/10$ de chlorure de sodium.

En 1898, Robin traite une solution de nitrite par l'iodure de potassium pur, puis par l'acide acétique. Il y a mise en liberté d'une quantité d'iode qui est invariable pour une quantité donnée d'acide nitreux. L'iode libre est dosé par l'hyposulfite de soude (71).

Gailhat, en 1900, indiqua une méthode de dosage qui donnerait des résultats d'une rigueur absolue (72).

Quand on ajoute une solution de nitrite métallique neutre à une solution concentrée neutre et bouillante de chlorure d'ammonium, on obtient un dégagement régulier d'azote d'après la réaction :



Il suffit donc de déterminer soit le sel ammoniac détruit, soit le chlorure fixe produit, soit l'azote dégagé, pour connaître la quantité de nitrite entrée en réaction.

Plus tard, Busvold se sert de bromate d'argent pour son dosage (73). Ce corps oxyde le nitrite et passe à l'état de bromure d'argent qui est recueilli et pesé. Ce dosage se fait à chaud en milieu sulfurique. Il faut opérer en l'absence de chlore.

Notons la réaction de Kuhlmann :



On dose l'iode, mais cette réaction n'est pas spécifique : elle a lieu avec l'eau oxygénée, le chlore et l'ozone.

Méthode employée

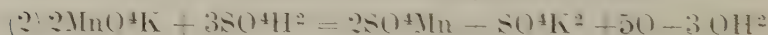
Citons enfin le procédé de dosage des nitrites qui est le plus connu : c'est le procédé au permanganate de potasse.

Ce dosage est basé sur la transformation de l'acide azoteux en acide azotique au moyen de l'oxygène pris au permanganate de potasse.

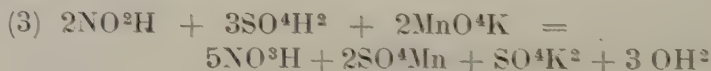
Cette réaction a lieu en milieu acide :



En milieu sulfurique le permanganate donne :



C'est cet oxygène libéré qui transformera NO^2H en NO^3H :



Quand tout l'acide azoteux est oxydé, le permanganate n'est plus décomposé, et on voit le terme de la réaction par la coloration rose donnée à la liqueur par suite de l'excès du permanganate.

En se basant sur la réaction (3), les calculs montrent que 1 cc. de solution de permanganate $N/10$ oxyde 0 gr. 00235 d'acide azoteux, ce qui correspond à 0 gr. 0023 de peroxyde d'azote.

Ce dosage est assez délicat; les meilleurs résultats nous ont été donnés en opérant de la façon suivante :

La solution de nitrite à doser est introduite dans une burette de Mohr.

Dans une capsule de porcelaine, on met une quantité connue de solution de permanganate $N/10$ (2, 5 ou 10 cc. p. ex.). Il faut avoir soin d'étendre suffisamment cette solution : pour cela on ajoute 100 cc. d'eau distillée, puis on acidifie par 1 cc. environ d'acide sulfurique.

On mélange avec un agitateur en verre, et la capsule est chauffée jusqu'à émission de vapeurs blanches. A ce moment on fait tomber la solution de nitrite dans la solution de permanganate jusqu'à ce qu'on ait obtenu une décoloration complète.

On note le volume de solution de nitrite qui a été nécessaire et on fait un nouveau dosage pour obtenir une plus grande précision. On fait tomber dans la capsule une quantité de solution de nitrite un peu inférieure à celle qui a été nécessaire la première fois et on finit d'arriver au virage en faisant tomber le reste goutte à goutte. De cette façon il est possible de s'arrêter au moment précis où l'on obtient la décoloration.

Dosages de Solutions de Nitrite.

	Théorie gr.	Trouvé gr.
Solution à 1% en nitrite de sodium. . .	0,007 . . .	0,0069
	0,017 . . .	0,01725
Solution à 5% en nitrite de sodium . .	0,035 . . .	0,0345
Solution à 10% en nitrite de sodium . .	0,017 . . .	0,01725
	1,00 . . .	1,01
Solution à 10% en nitrite de sodium -	0,017 . . .	0,01725
titrée 10 jours après sa préparation. .	1,00 . . .	1,01

Les résultats obtenus sont voisins du chiffre théorique, pour des solutions dont la concentration varie entre 1 et 10 %.

Les solutions obtenues par l'action du peroxyde d'azote sur la soude ou la potasse contenant non seulement du nitrite, mais encore du nitrate, il est nécessaire de voir si la présence de ce dernier ne gêne pas le dosage au permanganate.

Comme nous l'avons signalé plus haut, ces dosages doivent être faits sur des solutions très diluées.

DOSAGES DE NITRITE EN PRÉSENCE DE NITRATE.

		Théorie gr.	Trouvé gr.
Solution contenant	1% NO^3Na	0,007 . . .	0,0069
	1% NO^2Na	0,0175 . . .	0,01725
Solution contenant	5% NO^3Na	0,035 . . .	0,0345
	5% NO^2Na		
Solution contenant	2% NO^2Na	0,002 . . .	0,002
	8% NO^3Na		
Solution contenant	1% NO^3Na		
	1% NO^2Na		
	Titree 6 heures	0,007 . . .	0,0069
	après la préparation.	0,0175 . . .	0,01725
	Titree 24 heures	0,007 . . .	0,0069
	après la préparation.	0,0175 . . .	0,01725
Solution contenant	10% NO^2Na		
	10% NO^3Na	1,00	0,9856
Titree 10 jours après sa préparation.			

Ces dosages montrent que si l'on a soin d'opérer sur des solutions étendues, la présence de nitrate ne gêne pas le dosage du nitrite par la méthode au permanganate. Il est préférable de faire le titrage sur des solutions récemment préparées.

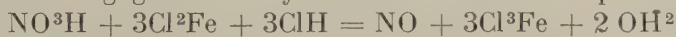
Dosage des Nitrates

Après avoir examiné différents procédés de dosage des nitrites, nous citerons des procédés de dosage des nitrates, ceux-ci se produisant également dans l'action de NO^2 sur les lessives alcalines.

Les méthodes de dosage des nitrates sont au moins aussi nombreuses que celles des nitrites. Nous n'en citerons que quelques-unes.

En 1847, Pelouze donne un procédé qui est encore très employé. C'est un dosage volumétrique fondé sur l'oxydation du chlorure ferreux par l'acide azotique (74).

Quand on chauffe un sel de fer bivalent avec de l'acide azotique ou un azotate en milieu fortement acide, le sel de fer bivalent passe à l'état de sel de fer trivalent et il se dégage du bioxyde d'azote suivant l'équation :



d'après laquelle une molécule d'acide azotique ou d'azotate amène au maximum trois molécules de fer bivalent.

Il faut faire ce dosage en l'absence de matières organiques, celles-ci pouvant agir ultérieurement sur le permanganate qui sert à déterminer le reste du fer bivalent non oxydé.

Ce procédé, qui donne de bons résultats, a été critiqué en raison des précautions qu'il exige pour éviter les causes d'erreurs. Celles-ci sont signalées par Debourdeaux, qui reproche l'emploi d'une solution oxydable à l'air, la présence de ClH et la production de bioxyde d'azote (75).

Ce dernier s'oxydant au contact de l'air donne du peroxyde d'azote, qui reforme avec l'eau de l'acide azoteux et de l'acide azotique, faussant ainsi les résultats.

Frésenius a proposé d'opérer en milieu carbonique.

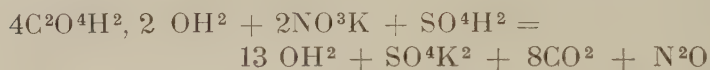
D'autres auteurs, pour éviter que ClH ne réagisse sur les oxydants employés avec production de Cl, opèrent en milieu sulfurique.

Debourdeaux présente un procédé permettant :

1° D'employer une liqueur peu altérable au contact de l'air;

2° De rester en milieu sulfurique;

3° D'éviter l'emploi du courant d'acide carbonique, qui complique les opérations, en supprimant la production de gaz oxydable, le bioxyde d'azote. Ce procédé repose sur l'action qu'exerce l'acide nitrique sur une solution titrée d'acide oxalique :



La quantité d'acide oxalique détruite est déterminée par un dosage au permanganate. Cependant, dans les conditions de dilution où l'on se trouve placé, l'acide azotique des azotates ne réagirait pas sur l'acide oxalique. Pour déterminer l'oxydation de ce dernier, Debourdeaux utilise l'action des sels de manganèse, et il donne la méthode à suivre pour obtenir un dosage précis.

Henriet proposa en 1901, de doser l'azote nitrique au moyen du chlorure stanneux (76). Après évaporation à sec de la solution à essayer on ajoute de l'acide chlorhydrique puis du chlorure stanneux. Il se produit la réaction :



On met un excès de chlorure stanneux; on dose ce qui reste par l'iode.

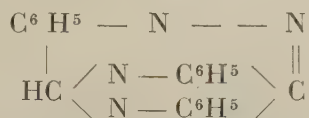


En 1905 Busch indique un procédé qui s'applique aussi bien aux nitrites qu'aux nitrates, puisqu'il transforme les premiers en nitrates au moyen de l'eau oxygénée (77).

Pour cela, la solution de nitrite est additionnée d'une solution neutre à trois centièmes d'eau oxygénée, qu'on chauffe à 70°, puis on ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe presque à l'ébullition.

S'il s'agit d'un mélange de nitrite et de nitrate : on dose d'abord le nitrite au permanganate et on déduit du résultat final la quantité de nitrate provenant du nitrite. La différence donne la quantité de nitrate existant dans la solution.

Ce dosage est basé sur l'insolubilité des azotates d'un groupe de bases : les endimino-dihydro-triazols, et parmi ces corps le diphenyl-endanilo-dihydro-triazol est particulièrement insoluble.



Ce corps constitue le nitron, et Busch dose les nitrates à l'aide de la solution d'acétate de nitron.

Pour le dosage, on se sert d'une solution de nitron à 10 % dans l'acide acétique à 5 %.

A 5 ou 6 cc. de la solution à essayer, on ajoute une goutte d'acide sulfurique dilué et cinq ou six gouttes de la solution de nitron.

En présence d'acide azotique, il se forme un précipité blanc volumineux; s'il n'y a que peu d'acide azotique, le nitrate de nitron se dépose après quelque temps sous forme de fines aiguilles brillantes. On décèle de la sorte 1/60.000 d'acide azotique. Si on refroidit à 0°, il se forme encore des cristaux lorsqu'il n'y a que 1/80.000 d'acide azotique. L'addition d'un peu d'acide sulfurique facilite le dépôt. On lave le précipité, on sèche à 110° et on pèse.

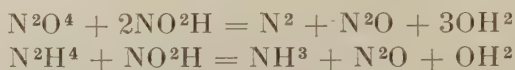
Les calculs se font d'après la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{N}^4, \text{NO}^3\text{H}$.

La quantité de NO^3H est égale à : $\text{P} \times \frac{63}{375} = \text{P} \times 0,168$.

La réaction n'est pas praticable en présence des acides du groupe halogène, à moins d'éliminer d'abord ceux-ci, car tous donnent des sels peu solubles.

L'oxalate de nitron est peu soluble, mais il ne précipite pas en solution fortement acidulée par l'acide sulfurique.

Pour ce dosage on peut éliminer les nitrites au moyen du sulfate d'hydrazine, qui, à la température ordinaire réagit sur les nitrites suivant la réaction :



L'azote et le protoxyde d'azote se dégagent; l'ammoniaque reste en solution à l'état de sulfate d'ammonium.

Le sulfate d'hydrazine n'exerce aucune action sur les nitrates.

Méthode employée

Nous exposerons enfin la méthode de M. Salle (78), qui est celle que nous avons adoptée pour le dosage de nos solutions. L'azote provenant de l'acide azotique est transformé en ammoniaque que l'on dose. Mais cette ammoniaque est également fournie par l'acide azoteux. Connaissant la quantité de ce dernier contenue dans la solution, par le dosage manganométrique, il est facile de le déduire du résultat. La différence permet de calculer l'azotate, puisque :



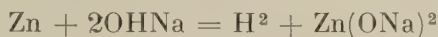
PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Si l'on chauffe un nitrate dans un liquide alcalin au milieu duquel se forme de l'hydrogène à l'état naissant, tout l'acide azotique se transforme en ammoniaque, et de la quantité de cette dernière on peut déduire celle de l'acide :



L'hydrogène naissant est produit en solution alcaline par l'action simultanée du zinc ou d'un sel ferreux.

Le zinc se dissout à chaud dans les alcalis avec dégagement d'hydrogène et formation de zincate de sodium.



Traité à l'ébullition par la soude, l'hydrate ferreux devient noir en se transformant partiellement en oxyde magnétique, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène.



L'hydrate ferreux en solution alcaline possède des propriétés réductrices, tout comme le zinc ou l'aluminium. En résumé, c'est par l'action combinée de deux réducteurs qu'on arrive à transformer rapidement et complètement l'azote nitrique en azote ammoniacal.

On pourrait également se servir comme hydrurant de l'alliage de Devarda. C'est un composé formé de 50 parties de cuivre, 30 parties d'aluminium et 5 parties de zinc. Il se produit un couple voltaïque et la réaction s'effectue très rapidement, surtout en présence de soude.

MODE OPÉRATOIRE.

Dans un ballon de 600 à 700 cc., on met 0 gr. 50 de nitrate à analyser, 200 cc. d'eau distillée, 5 grammes de zinc en poudre, 1 à 2 grammes de sulfate ferreux et 50 cc. de lessive de soude à 36° B^é. On place dans le col du ballon une petite toile métallique et par dessus un léger tampon de coton de verre.

Ce dispositif a pour but d'empêcher tout entraînement de soude avec la vapeur d'eau. On adapte le ballon à l'appareil distillatoire et on porte rapidement à l'ébullition. Les vapeurs ammoniacales sont entraînées par la vapeur d'eau au fur et à mesure de leur formation et sont recueillies dans l'acide sulfurique titré.

La distillation est effectuée en 35 minutes.

Dans les laboratoires industriels on emploie des solutions d'acide sulfurique d'un titre quelconque, voisin cependant des solutions normales.

Dans ce dosage, 1 cc. d'acide sulfurique normal correspond à 0 gr. 046 de peroxyde d'azote.

M. Salle se sert de zinc et de fer pour la réduction, et non d'aluminium, car celui-ci produit une mousse épaisse qui gêne la bonne marche du dosage.

La réduction des nitrates par le zinc ou l'aluminium en solution alcaline est incomplète. L'emploi d'un sel ferreux seul donnerait également des résultats trop faibles.

DOSAGE DE NITRATE DE POTASSE PAR LA MÉTHODE SALLE.

Théorie	Trouvé
0 gr. 3305	0 gr. 333
0 gr. 398	0 gr. 404
0 gr. 512	0 gr. 505
0 gr. 503	0 gr. 4949
0 gr. 243	0 gr. 2424

DOSAGE DE MÉLANGES DE NITRITE ET DE NITRATE PAR LA MÉTHODE SALLE.

(Résultat exprimé en NO^2 .)

	Théorie	Trouvé
0 gr. 250 NO^2Na	0 gr. 3018 NO^2 . .	0 gr. 2944
0 gr. 250 NO^3Na		
0 gr. 250 NO^2Na	0 gr. 3018 NO^2 . .	0 gr. 29578
0 gr. 250 NO^3Na		
0 gr. 2005 NO^2Na	0 gr. 24237 NO^2 . .	0 gr. 24012
0 gr. 201 NO^3Na		

Action du Peroxyde d'azote liquide sur des solutions alcalines refroidies

Nous allons appliquer le dosage des nitrites par la méthode au permanganate, et celui des nitrates par la méthode de Salle, aux solutions obtenues en faisant agir du peroxyde d'azote liquide sur des liqueurs de soude et de potasse, ou sur un lait de chaux contenant 6 % en $(\text{OH})^2\text{Ca}$.

Comme nous l'avons déjà dit, notre peroxyde d'azote est réparti en petites ampoules, et nous connaissons pour chacune d'elles le poids exact de corps qu'elle renferme.

Le mélange avec la solution alcaline peut se faire de deux façons.

La solution alcaline est contenue dans un flacon en verre résistant, bouché émeri; on y introduit l'ampoule de peroxyde d'azote, qui est brisée par agitation après avoir adapté le bouchon.

La seconde méthode consiste à verser le contenu d'une ampoule de peroxyde d'azote dans un flacon bouché émeri, renfermant la solution alcaline et exactement taré. Il faut avoir soin de boucher rapidement le flacon et de l'agiter vigoureusement.

On pèse de nouveau, à la même température que précédemment. La différence de poids donne la quantité de peroxyde employé. La solution ainsi préparée est amenée à un volume connu et dosée par les procédés déjà décrits.

Nous avons fait des essais avec une solution alcaline ayant une température de 15 à 20°. Les vapeurs brunes de peroxyde d'azote disparaissent rapidement, mais en ouvrant le flacon on voit se former de nouvelles vapeurs nitreuses. Les parois du flacon se couvrent d'une buée à réaction fortement acide. Si on dose le nitrite sur ces solutions, les résultats obtenus sont très variables mais toujours nettement inférieurs à la quantité théorique.

Ces observations ont déjà été faites par Sanfourche (79). Nous avons ensuite fait ces mêmes dosages en prenant soin de refroidir fortement la solution alcaline employée. Pour cela le flacon contenant la base est plongé dans un mélange de glace et de sel jusqu'à ce que la solution se solidifie. L'ampoule de peroxyde est également refroidie.

Après avoir retiré le flacon du mélange réfrigérant, on introduit l'ampoule de peroxyde d'azote dans le flacon aussitôt que la solution alcaline est redevenue liquide. Le flacon étant bouché, on brise l'ampoule par agitation et le peroxyde d'azote passe en solution. On laisse de nouveau dix minutes dans le mélange réfrigérant et on peut ensuite ouvrir le flacon sans qu'il se dégage de vapeurs de peroxyde, comme nous l'avons constaté en négligeant de refroidir.

La solution est étendue à un volume déterminé avant d'être utilisée pour les dosages.

Dosage N° 1

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 4695.

L'ampoule est brisée dans 25 cc. de solution de soude *N/2* refroidie à 0°. La solution est agitée vigoureusement et plongée dix minutes dans le mélange de glace et de sel.

On complète la solution à 100 cc. avec de l'eau distillée.
On dose :

1° Le nitrite par le procédé au permanganate.

1 cc. de MnO^4K $N/10$ correspond à 1 cc. de solution dosée.

La totalité de la solution correspond donc à 100 cc. de MnO^4K $N/10$.

La quantité de NO^2 correspondant à 1 cc. de MnO^4K $N/10$ étant de 0 gr. 0023, le calcul donne :

$$0,0023 \times 100 = 0 \text{ gr. } 23 \text{ NO}^2$$

retrouvé sous forme de nitrite.

2° Le nitrate par la méthode de Salle.

La prise d'essai est constituée par 25 cc. de solution.

Les vapeurs ammoniacales sont reçues dans 10 cc. de SO^4H^2 N .

Il faut 74 cc. 5 de OHNa $N/10$ ou 7 cc. 45 de OHNa N pour neutraliser l'excès d'acide.

La quantité d'acide sulfurique neutralisée est de :

$$10 - 7,45 = 2 \text{ cc. } 55 \text{ SO}^4\text{H}^2 \text{ N}$$

Pour toute la solution on a :

$$\begin{aligned} 2,55 \times 4 &= 10 \text{ cc. } 2 \text{ SO}^4\text{H}^2 \text{ N} \\ \text{soit } 10,2 \times 0,049 &= 0 \text{ gr. } 4998 \text{ SO}^4\text{H}^2 \\ \text{ou } 0,4998 \times 34 &= 0 \text{ gr. } 1734 \text{ NH}^3 \\ &\quad \underline{\quad\quad\quad 98 \quad\quad\quad} \end{aligned}$$

ce qui correspond à :

$$\frac{0,1734 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. } 468 \text{ NO}^2$$

		NO^2	
	NO^2 total	retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 4695	0 gr. 23475	0 gr. 23475
Trouvé	0 gr. 468	0 gr. 230	0 gr. 238

Dosage N° 2.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 832.

Le peroxyde d'azote est dissous par agitation dans une solution de soude $N/2$ refroidie. On opère comme dans le cas précédent.

La solution est amenée à 50 cc.

Dosage : 1° Du nitrite.

5 cc. MnO^4K $N/10$ correspondent à 1 cc. 4 de la solution à titrer. Les 50 cc. représentent :

$$\frac{50 \times 5}{1,4} = 178 \text{ cc. 5 de } MnO^4K \text{ } N/10$$

$$\text{ou } 178,5 \times 0,0023 = 0,4106 \text{ de } NO^2$$

2° Du nitrate.

La prise d'essai est de 12 cc. 5, soit le quart de la solution.

L'ammoniaque distillée a neutralisé 4 cc. 6 de SO^4H^2 N

soit $4,6 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 2254 \text{ } SO^4H^2$

$$\frac{0,2254 \times 34}{98} = 0 \text{ gr. } 0782 \text{ } NH^3$$

$$\text{ou } \frac{0,0782 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. } 211 \text{ } NO^2$$

Les 50 cc. de la solution valent :

$$0,211 \times 4 = 0 \text{ gr. } 844 \text{ } NO^2$$

		NO ²	
	NO ² total	retrouvé	retrouvé
		sous forme de nitrite	sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 832	0 gr. 416	0 gr. 416
Trouvé	0 gr. 844	0 gr. 4106	0 gr. 4334

Dosage N° 3.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 915.

Le peroxyde d'azote est versé dans un matras jaugé, bouché émeri, contenant 25 cc. d'une solution de $\text{OHNa } N$. Ce récipient est plongé dans un mélange réfrigérant pour l'amener à une température voisine de 0° .

Le poids de NO^2 est déterminé par double pesée.

50 gr. = matras jaugé + OHNa + 2 gr. 627

50 gr. = matras jaugé + OHNa + NO^2 + 1 gr. 712

$\text{NO}^2 = 0$ gr. 915

La solution est agitée et plongée dix minutes dans un mélange de glace et de sel. On complète à 50 cc. avec de l'eau distillée.

Nitrite :

2 cc. $\text{MnO}^4\text{K } N/10$ sont décolorés par 0cc.5 de la solution.

Les 50 cc. de cette dernière correspondent donc à 200 cc. de $\text{MnO}^4\text{K } N/10$

ou $200 \times 0,0023 = 0$ gr. 46 NO^2

Nitrate :

Pour doser ces derniers une prise d'essai de 12 cc. 5 a neutralisé 5 cc. de $\text{SO}^4\text{H}^2 N$

c'est-à-dire $5 \times 0,049 = 0$ gr. 245 SO^4H^2

ou $\frac{0,245 \times 34}{98} = 0$ gr. 085 NH^3

ce qui correspond à : $\frac{0,085 \times 46}{17} = 0$ gr. 230 NO^2

soit pour le tout : $0,230 \times 4 = 0,920 \text{ NO}^2$

		NO^2	
NO^2 total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 915	0 gr. 4575	0 gr. 4575
Trouvé	0 gr. 920	0 gr. 460	0 gr. 460

Dosage N° 4.

Poids de peroxyde d'azote = 1 gr. 092.

Le peroxyde d'azote est dissout dans une solution de potasse *N* (25 cc.). Son poids est déterminé par double pesée.

$$50 \text{ gr.} = \text{matras} + 25 \text{ cc. OHK} + \quad + 2 \text{ gr. 182}$$

$$50 \text{ gr.} = \text{matras} + 25 \text{ cc. OHK} + \text{NO}^2 + 1 \text{ gr. 090}$$

$$\text{NO}^2 = 1 \text{ gr. 092}$$

La solution est laissée dix minutes dans un mélange de glace et de sel et complétée à 50 cc. avec de l'eau distillée. On titre après avoir mélangé.

Nitrite :

1 cc. 1 de solution à doser correspond à 5 cc. $\text{MnO}^4\text{K } N/10$

$$50 \text{ cc. de solution à doser correspond à } \frac{50 \times 5}{1,1} = 227 \text{ cc. 2}$$

$\text{MnO}^4\text{K } N/10$

$$\text{soit } 227,2 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. 5225 NO}^2$$

Nitrate :

La prise d'essai de 12 cc. 5 a neutralisé 5 cc. 9 de $\text{SO}^4\text{H}^2 N$

$$5,9 \times 0,049 = 0 \text{ gr. 2891 SO}^4\text{H}^2$$

$$\frac{0,2891 \times 34}{98} = 0 \text{ gr. 1003 NH}^3$$

98

$$\frac{0,1003 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. 2714 NO}^2$$

17

Pour toute la solution on a :

$$0 \text{ gr. 2714} \times 4 = 1 \text{ gr. 0856 NO}^2$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	1 gr. 092	0 gr. 546	0 gr. 546
Trouvé	1 gr. 0856	0 gr. 5225	0 gr. 563

Dosage N° 5.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 122.

L'ampoule de peroxyde d'azote est brisée dans 50 cc. de OHK $N/2$ refroidie à une température voisine de 0°. Après la dissolution de NO^2 , le matras est plongé de nouveau pendant dix minutes dans un mélange de glace et de sel. On filtre et la solution est complétée à 100 cc.

Nitrite :

7 cc. 7 de solution correspondent à 2 cc. $MnO^4K\ N$

100 cc. de solution correspondent à $100 \times 2 = 25$ cc. 974

7,7

de $MnO^4K\ N/10$

$25,974 \times 0,0023 = 0$ gr. 0597 NO^2 , soit 0 gr. 060.

Nitrate :

Il a fallu 1 cc. 3 de $SO^4H^2\ N$ pour neutraliser NH^3 provenant des 50 cc. de la prise d'essai.

$1,3 \times 0,049 = 0$ gr. 0637 SO^4H^2

$0,0637 \times 34 = 0$ gr. 0221 NH^3

98

$0,0221 \times 46 = 0$ gr. 0598 NO^2

17

ce qui correspond à $0,0598 \times 2 = 0$ gr. 1196 NO^2 soit 0 gr. 120 pour toute la solution.

		NO^2	
	NO^2 total	retrouvé	retrouvé
		sous forme de nitrite	sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 122	0 gr. 061	0 gr. 061
Trouvé	0 gr. 120	0 gr. 060	0 gr. 060

Dosage N° 6.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 627.

La solution est faite dans un matras jaugé de 50 cc. bouché émeri et contenant 25 cc. de OHK N.

50 gr. = matras + OHK N + 2 gr. 515

50 gr. = matras + OHK N + NO² + 1 gr. 888

NO² = 0 gr. 627

La solution est maintenue dix minutes aux environs de 0° et complétée à 50 cc. On agite de nouveau et on titre.

Nitrite.

1 cc. 9 de solution à titrer correspond à 5 cc. MnO⁴K N/10

50 cc. de solution à titrer correspond à $\frac{50 \times 5}{1,9} = 131$ cc.

MnO⁴K N/10.

ou $131 \times 0,0023 = 0$ gr. 3013 NO²

Nitrate.

La prise d'essai de 25 cc. a produit une quantité d'ammoniaque neutralisant 6 cc. 85 de SO⁴H² N

soit $6,85 \times 0,049 = 0$ gr. 33565 SO⁴H²

$\frac{0,33565 \times 34}{98} = 0$ gr. 1154 NH³

$\frac{0,1154 \times 46}{17} = 0$ gr. 3122 NO²

$0,3122 \times 2 = 0$ gr. 6244 NO²

		NO ²	
NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 627	0 gr. 3135	0 gr. 3135
Trouvé	0 gr. 6244	0 gr. 3013	0 gr. 3231

Dosage N° 7.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 501.

La base employée pour ce dosage est un lait de chaux à 6 % de $(OH^2)Ca$. La solution ainsi obtenue est refroidie, puis filtrée. On lave le filtre et la chaux; les solutions sont réunies et complétées à 300 cc.

Nitrite :

5 cc. de MnO^4K *N*/10 correspondent à 14 cc. 4 de solution.

Les 300 cc. de la solution représentent :

$$\frac{300 \times 5}{14,4} = 104 \text{ cc. } 165 \text{ de } MnO^4K \text{ } N/10$$

$$\text{soit } 104,165 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 2395 \text{ de } NO^2$$

Nitrate :

La prise d'essai de 50 cc. de solution a neutralisé 1 cc. 8 de SO^4H^2 *N*

$$\text{soit } 1,8 \times 6 = 10 \text{ cc. } 8 \text{ pour les 300 cc.}$$

$$10,8 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 5292 \text{ } SO^4H^2$$

$$\frac{0,5292 \times 34}{98} = 0 \text{ gr. } 1836 \text{ } NH^3$$

$$\frac{0,1836 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. } 4968 \text{ } NO^2$$

		NO ²	
	NO ² total	retrouvé	retrouvé
		sous forme de nitrite	sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 501	0 gr. 2505	0 gr. 2505
Trouvé	0 gr. 4968	0 gr. 2395	0 gr. 2573

Dosage N° 8.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 328.

Comme dans le dosage précédent, nous nous servons de 50 cc. d'un lait de chaux à 6 % en $(OH)^2Ca$. Cette solution est refroidie avant et après addition de NO^2 ; on filtre et la chaux est lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que l'on ait 300 cc. de solution.

Nitrite :

5 cc. MnO^4K N/10 sont décolorés par 21 cc. 6 de solution.

La totalité de la solution a titrer correspond à :

$$\frac{300 \times 5}{21,6} = 69 \text{ cc. } 44 \text{ } MnO^4K \text{ N/10}$$

$$69,44 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 1597 \text{ } NO^2$$

Nitrate.

La prise d'essai de 150 cc. a neutralisé 3 cc. 6 de SO^4H^2 N

$$\frac{3,6 \times 0,049}{98} = 0 \text{ gr. } 1764 \text{ } SO^4H^2$$

$$\frac{0,1764 \times 34}{17} = 0 \text{ gr. } 0612 \text{ } NH^3$$

$$\frac{0,0612 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. } 1656 \text{ } NO^2$$

soit $0,1656 \times 2 = 0 \text{ gr. } 3312$ pour toute la solution.

		NO ²	
NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 328	0 gr. 164	0 gr. 164
Trouvé.....	0 gr. 3312	0 gr. 1597	0 gr. 1715

On peut résumer ces résultats en un tableau.

Liquueur alcaline	NO ²					
	NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite		retrouvé sous forme de nitrate	
	Théorie gr.	Trouvé gr.	Théorie gr.	Trouvé gr.	Théorie gr.	Trouvé gr.
Soude .	0,4695	0,468	0,23475	0,230	0,23475	0,238
	0,832	0,844	0,416	0,410	0,416	0,4334
	0,915	0,920	0,4575	0,460	0,4575	0,460
Potasse	1,092	1,0856	0,546	0,5225	0,546	0,563
	0,122	0,120	0,061	0,060	0,061	0,060
	0,627	0,6244	0,3135	0,3013	0,3135	0,3231
Lait de chaux.	0,501	0,4968	0,2505	0,2395	0,2505	0,2573
	0,328	0,3312	0,164	0,1597	0,164	0,1715

La quantité de peroxyde d'azote retrouvée à ces différents dosages est toujours voisine de la quantité théorique.

En mettant en contact le peroxyde d'azote avec des solutions alcalines refroidies, on évite, ou tout du moins on réduit au minimum, les pertes en NO².

Dans ces conditions, la quantité de peroxyde retrouvée sous forme de nitrite est presque toujours un peu inférieure à celle retrouvée sous forme de nitrate. La différence est peu importante et permet de penser que la décomposition de NO² avec les liqueurs alcalines s'effectue bien en donnant molécules égales de nitrite et de nitrate.

Tous les résultats obtenus avec la soude, la potasse ou un lait de chaux quand on a eu soin d'opérer à froid sont supérieurs à 95 % du rendement théorique.

Nous constatons qu'avec la soude les résultats sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec la potasse ou la chaux.

La concentration de la solution alcaline est sans importance, à la condition cependant que la base soit en quantité suffisante pour fixer le peroxyde d'azote.

Essai de récupération des vapeurs de peroxyde d'azote diluées dans de l'air sec, au moyen de barboteurs contenant des lessives alcalines

Avant de donner les chiffres que nous avons obtenus, nous décrirons l'appareil dont nous nous sommes servi pour mélanger les vapeurs de peroxyde à de l'air sec et pour les récupérer.

Nous avons vu qu'au contact de l'eau le peroxyde d'azote se transforme en acide azoteux et en acide azotique. Si nous voulons entraîner le peroxyde sous sa forme gazeuse, il est nécessaire de ne le mettre en contact qu'avec de l'air suffisamment desséché. C'est pourquoi nous nous servons du dispositif suivant :

L'air traverse deux flacons de 250 cc. servant de laveurs : le premier contient une solution de soude et le suivant de l'acide sulfurique concentré. A la suite de ces laveurs il passe à travers une colonne de ponce sulfurique avant de pénétrer dans le flacon où il se mélangera aux vapeurs de peroxyde.

Ce mélange a lieu dans un flacon de Wolff à trois tubulures, d'un litre et demi de capacité. La tubulure centrale est munie d'un bouchon émeri alors que les deux tubulures latérales sont continuées par des tubes rodés dans les ouvertures et fermés par des robinets de verre. Un de ceux-ci est en communication avec la colonne de

ponce sulfurique, tandis que l'autre rejoint un barboteur contenant la solution destinée à arrêter les vapeurs de peroxyde d'azote.

Nous nous servons du barboteur de Maquenne, car ce modèle assure, mieux que les autres, un contact prolongé des vapeurs au milieu du liquide et par suite une meilleure récupération.

On peut mettre ainsi deux ou trois laveurs à la suite l'un de l'autre, de façon que le peroxyde qui aurait pu traverser le premier sans être fixé soit retenu par le suivant.

Le dernier Maquenne est relié, au moyen d'un tube de verre, à un flacon de grande capacité : 10 litres environ ; celui-ci, rempli d'eau et muni d'un robinet à sa partie inférieure, sert d'aspirateur.

Entre ce flacon et le dernier laveur se trouve un robinet qu'il est nécessaire de fermer quand on veut remplir à nouveau l'aspirateur. On évite ainsi des changements de pression dans l'appareil, qui provoquent quelquefois le passage d'une solution dans le barboteur voisin.

Pour assurer un contact aussi bon que possible entre les différentes parties de l'appareil, nous avons passé à la meule toutes les extrémités des tubes de verre, de façon à avoir des sections planes s'adaptant parfaitement les unes aux autres.

Les différentes parties de l'appareil sont maintenues en place au moyen de tubes de caoutchouc à vide.

Il faut éviter le plus possible que le peroxyde n'arrive au contact du caoutchouc, car, comme nous l'avons déjà vu, celui-ci est très rapidement abîmé.

Il serait préférable de se servir d'un appareil dont toutes les pièces seraient soudées, mais un tel ensemble serait d'un maniement difficile.

MODE OPÉRATOIRE.

L'ampoule de peroxyde d'azote contenant un poids connu de produit est mise dans le flacon de Wolff, en ayant soin de ne pas la briser. On monte l'appareil dans l'ordre que nous venons d'indiquer, en s'appliquant à ne pas laisser de fuites. On fait passer une certaine quantité d'air pour que celui qui se trouvait dans l'appareil au moment du montage soit remplacé par l'air desséché qui a traversé les flacons laveurs. On ferme alors les robinets, et on brise l'ampoule en agitant le flacon de Wolff. Les vapeurs brunes de peroxyde se répandent dans le flacon et en ouvrant de nouveau les robinets on voit ces vapeurs entraînées vers les laveurs de Maquenne où elles sont absorbées. On règle le débit de l'appareil de façon que chaque bulle gazeuse passe bien détachée et l'on arrête quand le flacon mélangeur est complètement décoloré.

Pendant toute la durée de l'expérience, les barboteurs plongent dans de la glace pilée ou dans un mélange réfrigérant quelconque.

Quand on démonte l'appareil, les solutions alcalines de chaque barboteur sont versées dans des ballons jaugés, et complétées à un volume déterminé au moyen des eaux de lavage du Maquenne correspondant.

Les dosages sont effectués sur ces diverses solutions.

Dosage N° 1.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 4655.

Les vapeurs de NO^2 sont absorbées par deux barboteurs de Maquenne contenant chacun 40 cc. environ de OHNa $N/10$. Ces laveurs plongent dans un cristalliseur rempli de glace pilée.

Vitesse de passage du courant gazeux : 1 litre par 50 minutes.

Volume écoulé : 8 litres 500 environ.

Après absorption des vapeurs de peroxyde, la solution de chaque barboteur est étendue à 100 cc. et dosée.

Nitrite :

a) Solution provenant du premier Maquenne :

4 cc. 9 de solution correspondent à 100 cc. de $\text{MnO}^4\text{K } N/10$.

100 cc. de solution correspondent à $\frac{100 \times 5}{4,9} = 102$ cc.

$\text{MnO}^4\text{K } N/10$.

ou $102 \times 0,0023 = 0$ gr. 2346 NO^2

b) Solution provenant du deuxième Maquenne :

Les 100 cc. ne donnent pas trace de nitrite.

Nitrate :

La prise d'essai de 25 cc. pour le 1^{er} laveur amène la neutralisation de 2 cc. 52 de $\text{SO}^4\text{H}^2 N$

soit $2,52 \times 4 = 10$ cc. 8 $\text{SO}^4\text{H}^2 N$ pour les 100 cc.

$10,8 \times 0,049 = 0$ gr. 49392 SO^4H^2

$0,49392 \times 34 = 0$ gr. 1715 NH^3

98

$0,1715 \times 46 = 0$ gr. 464 NO^2

17

	NO^2 total	NO^2	
		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 4655	0 gr. 2327	0 gr. 2327
Trouvé	0 gr. 464	0 gr. 234	0 gr. 230

Dosage N° 2.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 4805.

Les vapeurs de peroxyde d'azote sont récupérées au moyen de deux Maquennes remplis de OHNa *N* et refroidis par de la glace pilée.

Vitesse de passage du courant gazeux : 1 litre par 35 minutes.

Volume écoulé : 10 lit. 500.

Chaque solution est complétée à 100 cc. avant les dosages.

Nitrite :

a) Pour la première solution :

5 cc. de $\text{MnO}^4\text{K N}/10$ sont décolorés par 4 cc. 8 de solution

$$\frac{100 \times 5}{4,8} = 104 \text{ cc. } 15 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K N}/10$$

$$104,15 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 2394 \text{ NO}^2$$

b) Pour la seconde solution :

Les 100 cc. n'ont pas donné de réduction de $\text{MnO}^4\text{K N}/10$

Nitrate :

50 cc. de solution sont employés au dosage des nitrates et neutralisent 5 cc. 1 de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ soit 0 gr. 2499 de SO^4H^2

$$\frac{0,2499 \times 34}{98} = 0 \text{ gr. } 088741 \text{ NH}^3$$

$$\frac{0,088741 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. } 24012 \text{ NO}^2$$

Pour les 100 cc. de solution on a :

$$0,24012 \times 2 = 0 \text{ gr. }, 4802 \text{ NO}^2$$

		NO ²	
	NO ² total	retrouvé	retrouvé
		sous forme de nitrite	sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 4805	0 gr. 24025	0 gr. 24025
Trouvé	0 gr. 4802	0 gr. 2394	0 gr. 2408

Dosage N° 3.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 684.

La solution basique employée dans les barboteurs est de la potasse normale. Les flacons laveurs plongent dans la glace pilée.

Vitesse du courant gazeux : 1 litre par 40 minutes.

Volume écoulé : 12 litres.

Chaque solution est complétée à 100 cc.

Nitrite :

a) Solution du 1^{er} laveur :

5 cc. MnO^4K N/10 correspondent à 3 cc. 4 de solution à doser.

Soit pour le tout : $\frac{100 \times 5}{3,4} = 147 \text{ cc. } 05 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K N/10}$

ou $147,05 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 3382 \text{ NO}^2$

b) Solution du 2^e laveur :

Les 100 cc. de la solution n'ont donné qu'une décoloration partielle de 1 cc. de MnO^4K N/10. Cette solution ne correspond donc qu'à une quantité insignifiante de NO^2 .

Nitrate :

3 cc. 65 de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ ont été neutralisés par la prise d'essai de 25 cc. de la première solution.

Pour les 100 cc. il aurait fallu : $3,65 \times 4 = 14 \text{ cc. } 8 \text{ de } \text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$

$$14,8 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 7252 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$\frac{0,7252 \times 34}{98} = 0 \text{ gr. } 2516 \text{ NH}^3$$

$$\frac{0,2516 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. } 6808 \text{ NO}^2$$

		NO^2	
NO^2 total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 684	0 gr. 342	0 gr. 342
Trouvé	0 gr. 6808	0 gr. 3382	0 gr. 3426

Dosage N° 4.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 537.

La base employée est une solution de OHK N. Les barboteurs sont refroidis à une température voisine de 0°.

Vitesse du courant : 1 litre par 35 minutes.

Volume entraîné : 11 lit. 500.

Les solutions sont complétées à 100 cc.

Nitrite :

a) Premier laveur :

5 cc. MnO^4K N/10 correspondent à 4 cc. 3 de solution à titrer.

$100 \times 5 = 116$ cc. 25 MnO^4K N/10 correspondent à 100 cc.

4,3

de solution.

$$116,25 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 2673 \text{ NO}^2$$

b) Deuxième laveur :

Les 100 cc. de solution sont sans action sur MnO^4K N/10.

Nitrate :

La prise d'essai est de 50 cc. Au dosage elle neutralise 5 cc. 8 de SO^4H^2 N, soit 0 gr. 2842 SO^4H^2

$$\frac{0,2842 \times 34}{98} = 0 \text{ gr. } 0986 \text{ NH}^3$$

98

$$\frac{0,0986 \times 46}{17} = 0 \text{ gr. } 2668 \text{ NO}^2$$

17

Pour toute la solution on a :

$$0,2668 \times 2 = 0 \text{ gr. } 5336 \text{ NO}^2$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé	retrouvé
		sous forme de nitrite	sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 537	0 gr. 2685	0 gr. 2685
Trouvé	0 gr. 5336	0 gr. 2673	0 gr. 2663

Dosage N° 5.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 325.

Les deux barboteurs contiennent 40 cc. de lait de chaux à 6 % en $(OH)^2Ca$. Ces solutions sont maintenues à une température voisine de 0°.

Vitesse du courant gazeux : 1 litre par 45 minutes.

Volume écoulé : 9 litres.

Les solutions sont filtrées et complétées à 300 cc. au moyen des eaux de lavages.

Nitrite :

a) Pour le premier laveur :

21 cc. 6 de solution décolorent 5 cc. de MnO^4K N/10.

300 cc. de solution décolorent $\frac{300 \times 5}{21,6} = 69$ cc. 44

MnO^4K N/10,

ou $69,44 \times 0,0023 = 0$ gr. 1597 NO^2

b) Pour le second laveur :

Il n'y a aucune décoloration de MnO^4K N/10.

Nitrate :

Le dosage est fait avec 150 cc. de la solution.

3 cc. 5 de SO^4H^2 N ont été neutralisés. Il aurait fallu 7 cc. SO^4H^2 N pour les 300 cc. de solution.

$7 \times 0,049 = 0$ gr. 343 SO^4H^2

$\frac{0,343 \times 34}{98} = 0$ gr. 119 NH^3

$\frac{0,119 \times 46}{17} = 0$ gr. 322 NO^2

		NO^2	
NO^2 total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 325	0 gr. 1625	0 gr. 1625
Trouvé.....	0 gr. 322	0 gr. 1597	0 gr. 1623

Dosage N° 6.

Poids de peroxyde d'azote = 0 gr. 376.

Les vapeurs de peroxyde d'azote passent à travers deux laveurs contenant 40 cc. de lait de chaux à 6 % en $(OH)^2Ca$. L'absorption a lieu à une température voisine de 0°.

Vitesse du courant gazeux : 1 litre par 40 minutes.

Volume écoulé : 10 lit. 500.

Les solutions filtrées sont étendues à 300 cc. avec les eaux de lavage.

Nitrite :

a) Solution provenant du premier barboteur :

18 cc. 6 de solution à doser décolorant 5 cc. de $MnO^4K\ N/10$

300 cc. de solution correspondent à $\frac{300 \times 5}{18,6} = 80,6$

de $MnO^4K\ N/10$

soit $80,6 \times 0,0023 = 0$ gr. 1853 NO^2

b) Solution provenant du second barboteur :

Les 300 cc. de solution correspondent à 1 cc. de $MnO^4K\ N/10$

soit 0 gr. 0023 NO^2 .

Nitrate :

La prise d'essai de 150 cc. a neutralisé 4 cc. 05 de SO^4H^2N

Les 300 cc. correspondent à 8 cc. 1 SO^4H^2N

ou $8,1 \times 0,049 = 0$ gr. 3969 SO^4H^2

$\frac{0,3969 \times 34}{98} = 0$ gr. 1377 NH^3

$\frac{0,1377 \times 46}{17} = 0$ gr. 3726 NO^2

		NO^2	
NO^2 total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 376	0 gr. 188	0 gr. 188
Trouvé	0 gr. 3726	0 gr. 1876	0 gr. 1873

Le tableau suivant donne l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre.

		NO ²			
		NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Solution		Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
alcaline .		gr.	gr.	gr.	gr.
Soude . . .	{	0,4655	0,464	0,2327	0,234
	{	0,4805	0,4802	0,24025	0,2394
Potasse . .	{	0,684	0,6808	0,342	0,3382
	{	0,537	0,533	0,2685	0,2673
Lait de chaux . .	{	0,325	0,322	0,1625	0,1597
	{	0,376	0,3726	0,188	0,1876

Ces résultats confirment ceux que nous avons obtenus avec les solutions provenant de l'action du peroxyde d'azote liquide sur des liqueurs alcalines refroidies.

L'absorption des vapeurs de peroxyde d'azote se fait parfaitement bien au moyen de barboteurs de Maquenne si l'on a soin de maintenir les solutions basiques à une température voisine de 0°. Cette absorption se fait régulièrement, puisqu'un seul Maquenne suffit pour retenir les quantités de peroxyde que nous mettions en expérience.

Le brassage des solutions alcalines par les bulles gazeuses régularise l'absorption et permet de trouver aux dosages une quantité de NO² égale sous forme de nitrite et sous forme de nitrate.

Le peroxyde d'azote et les solvants organiques

Dans un article que nous avons déjà cité, sur la récupération des oxydes d'azote, M. Guye (80) signale la très grande solubilité du peroxyde d'azote dans des solvants organiques de nature chimique très différente: à tel point dit-il, qu'au cours de ses recherches il n'a trouvé aucun dissolvant organique usuel vis-à-vis duquel ce corps soit insoluble: cet oxyde se dissolvant facilement et en abondantes proportions.

Il cite à titre d'exemples des dissolvants qui ne sont pas ou peu altérés par la dissolution de cet oxyde d'azote: hydrocarbures saturés et leurs dérivés halogénés et nitrés, dérivés halogènes et nitrés des hydrocarbures aromatiques, etc.

D'autre part, au cours d'essais non publiés, M. le Professeur Tassilly a déterminé la solubilité du peroxyde d'azote dans le tétrachlorure de carbone à différentes températures.

A -17° par exemple, 651 gr. 4 de peroxyde d'azote se dissolvent dans 100 cc. de tétrachlorure de carbone.

Cette grande solubilité peut être mise à profit pour concentrer les vapeurs de peroxyde d'azote diluées dans des gaz sur lesquelles elles ne réagissent pas.

Ces solutions organiques de NO^2 peuvent être utilisées pour le dosage de ce corps, en faisant agir sur elles des liqueurs alcalines, et en déterminant la quantité des produits qui en résultent.

Nous ferons des solutions de peroxyde d'azote liquide dans le benzène ($F = 0^{\circ} - E = 80^{\circ}$), le chloroforme ($F = -70^{\circ} - E = 61^{\circ}2$), le tétrachlorure de carbone ($F = -30^{\circ} - E = 76^{\circ}7$).

Les dosages faits sur ces solutions organiques permettent de savoir si elles abandonnent tout le peroxyde ou si au contraire une partie seulement de ce corps peut être récupérée, le reste réagissant sur le solvant pour former une combinaison plus stable.

Mode opératoire

Le corps organique contenu dans un flacon bouché émeri est refroidi jusqu'à solidification au moyen d'un mélange réfrigérant (glace et sel ou neige carbonique et acétone).

Le solvant ainsi solidifié est ramené à une température voisine de son point de fusion. A ce moment, l'ampoule de peroxyde d'azote qui a été également refroidie est mise dans le flacon avec le solvant. Après avoir bouché, l'ampoule est brisée par simple agitation.

Le peroxyde d'azote est rapidement dissous et la solution est plongée quelques instants dans le mélange réfrigérant avant d'être employée au dosage.

La solution organique est agitée avec une liqueur alcaline refroidie. On laisse en contact pendant dix minutes à une température voisine de 0° et on décante la solution aqueuse.

Le solvant est lavé plusieurs fois avec de nouvelles quantités de liqueurs alcalines, qui sont réunies et complétées à un volume déterminé.

On procède alors au dosage du nitrite et du nitrate.

Dosage N° 1.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 5135.

Solvant : 50 cc. de tétrachlorure de carbone.

Solution alcaline : 50 cc. de soude $N/4$.

La solution alcaline ayant servi à l'épuisement du tétrachlorure de carbone est complétée à 100 cc.

Nitrite.

4 cc. 6 de solution correspondent à 5 cc. de MnO^4K $N/10$.

100 cc. de solution correspondent à $\frac{100 \times 5}{4,6} = 108 \text{ cc. } 695$

de MnO^4K $N/10$.

ou $108,695 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 24999$ de NO^2
soit 0 gr. 250.

Nitrate :

La prise d'essai est de 25 cc., soit le quart de la solution.

La quantité de SO^4H^2 N neutralisée est de 2 cc. 7,
soit pour le tout $2,7 \times 4 = 10 \text{ cc. } 8$ SO^4H^2 N

$10,8 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 5292$ SO^4H^2 N

$\frac{0,5292 \times 34 \times 46}{98 \times 17} = 0 \text{ gr. } 4968$ NO^2

		NO^2	
NO^2 total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 5135	0 gr. 25675	0 gr. 25675
Trouvé	0 gr. 4968	0 gr. 250	0 gr. 2469
Rendement 96,74 % en NO^2 .			

Dosage N° 2.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 5535.

Solvant organique : 50 cc. de tétrachlorure de carbone.

Solution alcaline : 50 cc. de potasse $N/4$

La solution alcaline est complétée à 100 cc.

Nitrite :

4 cc.3 de solution à doser décolorent 5 cc. de MnO^4K $N/10$.

Les 100 cc. de solution correspondent à :

$$\frac{100 \times 5}{4,3} = 116 \text{ cc. } 25 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K } N/10$$

$$4,3$$

$$116,25 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 26737 \text{ NO}^2$$

Nitrate.

5 cc. 8 de SO^4H^2 N ont été neutralisés par une prise d'essai de 50 cc.

$5,8 \times 2 = 11 \text{ cc. } 6$ de SO^4H^2 pour toute la solution.

$$11,6 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 5684 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$0,5684 \times 34 \times 46 = 0 \text{ gr. } 5336 \text{ NO}^2$$

$$\frac{\quad}{98 \times 17}$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé	retrouvé
		sous forme de nitrite	sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 5535	0 gr. 27675	0 gr. 27675
Trouvé.	0 gr. 5336	0 gr. 2673	0 gr. 2663
Rendement 96,4 % en NO ² .			

Dosage N° 3.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 489.

Solvant organique : 50 cc. de tétrachlorure de carbone.

Solution alcaline : 50 cc. d'un lait de chaux à 6 % en $(\text{OH})^2\text{Ca}$.

Après action sur la solution organique, le lait de chaux est filtré et la solution est complétée à 100 cc. avec les eaux de lavage.

Nitrite :

5 cc. de MnO^4K $N/10$ sont décolorés par 5 cc. de solution à doser.

Les 100 cc. de solution valent $0,0023 \times 100 = 0 \text{ gr. } 230 \text{ NO}^2$.

Nitrate :

La prise d'essai est de 50 cc. de solution.

La quantité d'acide sulfurique *N* neutralisée est de 5 cc. 15, soit le double pour toute la solution.

$$5,15 \times 2 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 5047 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$0,5047 \times 34 \times 46 = 0 \text{ gr. } 4738 \text{ NO}^2$$

$$\frac{\quad}{98 \times 17}$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 489	0 gr. 2445	0 gr. 2445
Trouvé.....	0 gr. 4738	0 gr. 230	0 gr. 2438

Rendement 96,89 % en NO².

Dosage N° 4.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 458.

Solvant organique : 50 cc. de benzène.

Solution alcaline : soude *N*/4.

Etant donné son point de solidification, le benzène n'est refroidi que par de la glace pilée.

Après décantation et lavages du benzène, le volume de la solution alcaline est complété à 100 cc.

Nitrite :

5 cc. 25 de la solution à doser réduisent 5 cc. de MnO⁴K *N*/10.

100 cc. de solution correspondent à :

$$\frac{100 \times 5}{5,25} = 95 \text{ cc. } 2 \text{ de MnO}^4\text{K } N/10$$

$$95,2 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 2189 \text{ NO}^2$$

Nitrate :

La prise d'essai de 50 cc. a neutralisé 4 cc. 8 de SO⁴H² *N*

$$4,8 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 2353 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$0,2353 \times 34 \times 46 = 0 \text{ gr. } 2208 \text{ NO}^2$$

$$\frac{\quad}{98 \times 17}$$

soit 0,2208 × 2 = 0 gr. 4416 pour toute la solution.

	NO ² total	NO ²	
		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 458	0 gr. 229	0 gr. 229
Trouvé	0 gr. 4416	0 gr. 218	0 gr. 223
Rendement 96,41 % en NO ² .			

Dosage N^o 5.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 874.

Solvant organique : 50 cc. de benzène.

Solution alcaline : potasse N/4.

La technique est la même que pour le dosage précédent.
Le volume de la solution sur laquelle on fait les dosages
est de 100 cc.

Nitrite :

2 cc. 9 de solution décolorent 5 cc. de MnO⁴K N/10.

$$\frac{100 \times 5}{2,9} = 172 \text{ cc. 4137 de MnO}^4\text{K N/10 pour 100 cc.}$$

de solution

$$\text{soit } 172,4137 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. 3965 NO}^2$$

. Nitrate :

8 cc. 75 de SO⁴H²N ont été neutralisés par les vapeurs
ammoniacales provenant d'une prise d'essai de 50 cc.

$$8,75 \times 0,049 = 0 \text{ gr. 42875 SO}^4\text{H}^2$$

ce qui représente

$$\frac{0,42875 \times 34 \times 46}{98 \times 17} = 0 \text{ gr. 4023 NO}^2$$

La solution correspond à : 0,4023 × 2 = 0,8046 NO²

	NO ² total	NO ²	
		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 874	0 gr. 437	0 gr. 437
Trouvé	0 gr. 8046	0 gr. 3965	0 gr. 408
Rendement 92,05 % en NO ² .			

Dosage N° 6.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 341.

Solvant organique : 50 cc. de chloroforme.

Solution alcaline : soude $N/4$.

Le solvant est refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'acétone.

Le chloroforme, retenant plus fortement NO^2 que le tétrachlorure de carbone ou le benzène, est lavé avec une plus grande quantité de solution alcaline. Celle-ci est amenée à un volume de 300 cc.

Nitrite :

5 cc. de la solution de MnO^4K $N/10$ correspondent à 22 cc. 3 de solution à doser.

Celle-ci vaut :

$$\frac{300 \times 5}{22,3} = 67 \text{ cc. } 25 \text{ } \text{MnO}^4\text{K } N/10.$$

$$\text{soit } 67,25 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 1546 \text{ } \text{NO}^2$$

Nitrate :

La prise d'essai est de 150 cc.; au cours du dosage elle a neutralisé 3 cc. 4 de SO^4H^2 N .

$$34 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 1666 \text{ } \text{SO}^4\text{H}^2$$

$$0,1666 \times 34 \times 46 = 0 \text{ gr. } 1564 \text{ } \text{NO}^2$$

$$98 \times 17$$

ce qui donne pour toute la solution :

$$0 \text{ gr. } 1564 \times 2 = 0 \text{ gr. } 3128 \text{ } \text{NO}^2$$

		NO^2	
	NO^2 total	retrouvé	retrouvé
		sous forme de nitrite	sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 341	0 gr. 1705	0 gr. 1705
Trouvé	0 gr. 3128	0 gr. 1546	0 gr. 1582

Rendement 91,73 % en NO^2 .

Dosage N° 7.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 449.

Solvant organique : 50 cc. de chloroforme.

Solution alcaline : Lait de chaux à 6 % en $(OH)^2Ca$.

La solution est refroidie et diluée de la même façon qu'au dosage précédent. Le volume final est de 300 cc.

Nitrite :

Il faut 17 cc. 1 de solution à doser pour décolorer 5 cc. de MnO^4K N/10.

Les 300 cc. correspondent à : $\frac{300 \times 5}{17,1} = 87 \text{ cc. } 715$

MnO^4K N/10.

$$87,715 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 2017 \text{ NO}^2$$

Nitrate :

La prise d'essai est de 150 cc. de solution.

Le volume de SO^4H^2N neutralisé est de 4 cc. 4.

Pour toute la solution on a :

$$4,4 \times 2 = 8 \text{ cc. } 8$$

$$8 \text{ cc. } 8 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 4312 \text{ SO}^4H^2$$

$$\frac{0 \text{ gr. } 4312 \times 34 \times 46}{98 \times 17} = 0 \text{ gr. } 4048 \text{ NO}^2$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 449	0 gr. 2245	0 gr. 2245
Trouvé	0 gr. 4048	0 gr. 2017	0 gr. 203

Rendement 90,14 % en NO².

Action des alcalis sur NO^2 dissous dans un solvant organique

SOLVANT ORGANIQUE	Solution alcaline	NO^2					
		NO^2 total		retrouvé sous forme de nitrite		retrouvé sous forme de nitrate	
		Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
TÉTRACHLORURE DE CARBONE	Soude . . .	0,5135	0,4968	0,25675	0,250	0,25675	0,2469
	Potasse . . .	0,5535	0,5336	0,27675	0,2673	0,27675	0,2663
	Lait de chaux	0,489	0,4738	0,2445	0,230	0,2445	0,2438
BENZÈNE	Soude . . .	0,458	0,4416	0,229	0,2189	0,229	0,223
	Potasse . . .	0,874	0,8046	0,437	0,3965	0,437	0,408
CHLOROFORME	Soude . . .	0,341	0,3128	0,1705	0,1546	0,1705	0,1582
	Lait de chaux	0,449	0,4048	0,2245	0,2017	0,2245	0,203

Les dosages de peroxyde d'azote faits sur les solutions de ce corps dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme ou le benzène, nous ont permis de le retrouver en proportions notables, si l'on a eu soin d'opérer dans les conditions de température dont nous avons parlé.

Le rendement est un peu inférieur à celui obtenu par l'action directe du peroxyde d'azote sur les liqueurs alcalines, mais il est très voisin de 95 % et quelquefois un peu supérieur.

Il est à remarquer que les solutions chloroformiques abandonnent moins facilement le peroxyde aux liqueurs alcalines que les solutions benzeniques ou celles dans le tétrachlorure de carbone. Dans le cas du chloroforme, l'action de la base doit être plus prolongée, et il est nécessaire d'en employer un plus grand volume.

A concentration égale les solutions de peroxyde d'azote dans le benzène prennent une teinte jaune plus accentuée que les solutions dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme.

Si le solvant employé est le benzène, cette teinte jaune passe dans les liqueurs alcalines alors que celles-ci restent incolores avec les deux autres corps étudiés.

Les quantités de peroxyde d'azote retrouvées au dosage étant voisines de celles qui ont été mises en solution, nous allons essayer de récupérer les vapeurs de ce corps diluées avec de l'air sec, au moyen de barboteurs de Maquenne contenant du tétrachlorure de carbone, du benzène ou du chloroforme.

Essai de récupération des vapeurs de peroxyde d'azote dans l'air, au moyen de barboteurs contenant du benzène, du chloroforme ou du tétra- chlorure de carbone.

L'appareil est le même que celui dont nous nous sommes servi pour absorber les vapeurs de peroxyde au moyen de solutions alcalines. Toutefois, au lieu de deux barboteurs, nous en mettons trois.

Les deux premiers contiennent le solvant organique, alors que le troisième est rempli d'une solution basique.

Ce troisième Maquenne a pour but de retenir les vapeurs de peroxyde qui n'auraient pas été dissoutes ou qui seraient entraînées avec les vapeurs de solvant.

Pour éviter les pertes de ce dernier, il est nécessaire de le maintenir à une température aussi basse que possible au-dessous de son point d'ébullition, mais même en prenant cette précaution il est difficile d'empêcher qu'une partie ne soit perdue par suite du passage continu des bulles gazeuses.

Le mélange du peroxyde d'azote et de l'air sec se fait comme nous l'avons déjà vu, quand nous avons absorbé ces vapeurs par les solutions alcalines.

Les deux premiers Maquennes sont refroidis au moyen d'un vase de Dewar contenant un mélange d'acétone et de neige carbonique, ou simplement par de la glace si le solvant employé est le benzène.

La liqueur alcaline est également refroidie.

Quand le flacon mélangeur ne contient plus de vapeurs brunes, on arrête le passage du courant gazeux. Il faut alors refroidir plus fortement les laveurs, de façon à éviter ou plutôt à réduire au minimum les pertes qui peuvent se produire en démontant l'appareil.

Dans ce but, on refroidit le solvant jusqu'à solidification, puis chaque barboteur est rapidement vidé dans un flacon de plus grande capacité aussitôt que la solution est redevenue liquide.

C'est dans ces flacons que le solvant est mis en contact avec la base, ainsi que nous l'avons déjà fait, pour donner par épuisements successifs des solutions sur lesquelles on titre le nitrite et le nitrate.

La solution du troisième laveur est étendue directement à un volume déterminé au moyen d'eau distillée.

Dosage N° 1.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 2295.

Solvant organique : tétrachlorure de carbone.

Solution alcaline : soude $N/4$

Durée de l'expérience : 8 heures.

Volume écoulé : 13 litres.

Les deux premiers Maquennes sont refroidis par un mélange d'acétone et de neige carbonique; le troisième par de la glace pilée.

Les solutions sodiques sont complétées à 100 cc. pour chaque laveur.

Nitrite :

Solution N° 1 (provenant du premier Maquenne à partir du mélange) :

6 cc. 9 de solution décolorent 2 cc. $\text{MnO}^4\text{K N/10}$

$$\frac{100 \times 2}{6,9} = 28 \text{ cc. } 984 \text{ MnO}^4\text{K N/10}$$

$$28,984 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 666632 \text{ NO}^2$$

Solution N° 2 :

15 cc. de solution correspondent à 2 cc. $\text{MnO}^4\text{K N/10}$

$$\frac{100 \times 2}{15} = 13 \text{ cc. } 332 \text{ MnO}^4\text{K N/10}$$

$$13,332 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 0306636 \text{ NO}^2$$

Solution N° 3 :

45 cc. de solution réduisent 2 cc. $\text{MnO}^4\text{K N/10}$

$$\frac{100 \times 2}{45} = 4 \text{ cc. } 444 \text{ MnO}^4\text{K N/10}$$

$$4,444 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 0122 \text{ NO}^2$$

Pour l'ensemble des trois solutions on retrouve sous forme de nitrite :

$$0,666632 + 0,0306636 + 0,01022 = 0 \text{ gr. } 1075 \text{ NO}^2$$

Nitrate :

Solution N° 1 :

La prise d'essai est de 25 cc., soit le quart de la solution.

Le volume d'acide sulfurique neutralisé par les vapeurs ammoniacales est de 0 cc. 7

$$0,7 \times 4 = 2 \text{ cc. } 8 \text{ SO}^4\text{H}^2\text{N pour les 100 cc.}$$

$$2,8 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 1373 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$\frac{0,1373 \times 34 \times 46}{98 \times 17} = 0 \text{ gr. } 128 \text{ NO}^2$$

Solution N° 2 :

La prise d'essai est de 50 cc., soit la moitié de la solution.

Pour cette quantité, il y a eu 0 cc. 7 d'acide sulfurique

N de neutralisé. Il aurait fallu 1 cc. 4 pour le tout soit la moitié de la quantité nécessaire au dosage de la solution N° 1.

La quantité de NO^2 correspondante est donc de :

$$\frac{0,128}{2} = 0 \text{ gr. } 064 \text{ NO}^2$$

Solution N° 3 :

Le dosage du nitrate de cette solution n'a pas été fait, toute celle-ci ayant été utilisée pour le dosage du nitrite.

La quantité de NO^2 retrouvée sous forme de nitrate dans les deux premiers barboteurs est de :

$$0,128 + 0,064 = 0 \text{ gr. } 192 \text{ NO}^2$$

NO ² total	NO ²	
	retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie .. 0 gr. 2295	0 gr. 11475	0 gr. 11475
Trouvé .. 0 gr. 192 + ...	0 gr. 1075	0 gr. 0844 + ...

Rendement 93 % en NO^2 sous forme de nitrite.

Le rendement est calculé sur le chiffre du nitrite ; la quantité exacte de nitrate n'ayant pu être déterminée pour la raison donnée plus haut.

Dosage N° 2.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 462.

Solvant organique : tétrachlorure de carbone.

Solution basique : soude N/4.

Durée de l'expérience : 9 heures.

Volume écoulé : 20 litres.

Le premier et le deuxième barboteurs de Maquenne plongent dans un mélange de glace et de sel marin. Le troisième est entouré de glace pilée.

Les solutions sodiques sont amenées à un volume de 100 cc. pour chaque laveur.

Nitrite :

Solution N° 1 :

5 cc. MnO^4K N/10 correspondent à 6 cc. 7 de solution.

$$\frac{100 \times 5}{6,7} = 74 \text{ cc. 625 de } \text{MnO}^4\text{K N/10.}$$

Solution N° 2 :

2 cc. MnO^4K N/10 correspondent à 11 cc. 4 de solution.

$$\frac{100 \times 2}{11,4} = 17 \text{ cc. 542 de } \text{MnO}^4\text{K N/10.}$$

Solution N° 3 :

1 cc. MnO^4K N/10 correspond à 38 cc. 1 de solution.

$$\frac{100}{38,1} = 2 \text{ cc. 62 de } \text{MnO}^4\text{K N/10.}$$

L'ensemble des solutions représente :

$74,625 + 17,542 + 2,62 = 94 \text{ cc. 791 de } \text{MnO}^4\text{K N/10.}$

soit $94,791 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. 218 NO}^2$

Nitrate :

Le dosage a été fait avec une prise d'essai constituée par 50 cc. de chaque solution, soit 150 cc.

La quantité de SO^4H^2 N neutralisée est de 4 cc. 735.

$$4,735 \times 0,049 = 0 \text{ gr. 232015 SO}^4\text{H}^2$$

Pour les 300 cc. on a :

$$0,232015 \times 2 = 0 \text{ gr. 46403 SO}^4\text{H}^2$$

$$\text{soit } \frac{0,46403 \times 34 \times 46}{98 \times 17} = 0 \text{ gr. 4353 NO}^2$$

	NO ² total	NO ²	
		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 462	0 gr. 231	0 gr. 231
Trouvé.....	0 gr. 4353	0 gr. 218	0 gr. 217
Rendement 94,22 % en NO ² .			

Dosage N° 3.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 303.

Solvant organique : tétrachlorure de carbone.

Solution basique : potasse $N/4$.

Volume écoulé : 17 lit. 500.

Durée de l'expérience : 8 heures.

Les deux premiers laveurs sont refroidis par un mélange de glace et de sel, le troisième par de la glace seule.

Les solutions alcalines sont complétées à un volume de 100 cc.

Nitrite :

Solution N° 1 :

4 cc. 6 de solution à doser réduisent 2 cc. MnO^4K $N/10$.

100 cc. de solution à doser réduisent $\frac{100 \times 2}{4,6} = 43$ cc. 478

de MnO^4K $N/10$.

Solution N° 2 :

14 cc. 9 de solution décolorent 2 cc. MnO^4K $N/10$.

$\frac{100 \times 2}{14,9} = 13$ cc. 42 de MnO^4K $N/10$.

Solution N° 3 :

31 cc. 5 de solution réduisent 1 cc. de MnO^4K $N/10$.

$100 : 31,5 = 3$ cc. 16 MnO^4K $N/10$.

L'ensemble des trois solutions représente :

$43,478 + 13,42 + 3,16 = 60$ cc. 058 MnO^4K $N/10$.

soit $60,058 \times 0,0023 = 0$ gr. 138 NO^2

Nitrate :

Les vapeurs ammoniacales provenant d'un mélange de 50 cc. de chaque solution ont neutralisé 2 cc. 925 de $SO^4H^2 N$.

La totalité des solutions aurait nécessité le double.

$$2,925 \times 2 = 5 \text{ cc. } 85 \text{ SO}^4\text{H}^2\text{N}$$

$$5,85 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 28665 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$0,2866 \times 34 \times 46 = 0 \text{ gr. } 28014 \text{ NO}^2$$

$$\frac{98 \times 17}{}$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 303	0 gr. 1515	0 gr. 1515
Trouvé	0 gr. 280	0 gr. 138	0 gr. 142
Rendement 92,45 % en NO ² .			

Dosage N° 4.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 1585.

Solvant organique : benzène.

Solution basique : soude N/4.

Volume écoulé : 8 litres.

Durée de l'expérience : 6 h. 30.

Les trois barboteurs sont refroidis par de la glace pilée.

Chaque solution est complétée à 100 cc.

Nitrite :

Solution N° 1 :

2 cc. de MnO⁴K N/10 correspondent à 9 cc. 7 de solution.

$$\frac{100 \times 2 = 20 \text{ cc. } 618 \text{ MnO}^4\text{K N/10.}}{9,7}$$

Solution N° 2 :

2 cc. MnO⁴K N/10 correspondent à 31 cc. de solution.

$$\frac{100 \times 2 = 6 \text{ cc. } 450 \text{ de MnO}^4\text{K N10.}}{31}$$

Solution N° 3 :

2 cc. MnO⁴K N/10 correspondent à 50 cc. de solution.

$$\frac{100 \times 2 = 4 \text{ cc. MnO}^4\text{K N/10.}}{50}$$

Soit au total :

$$20,618 + 6,45 + 4 = 31 \text{ cc. } 068 \text{ MnO}^4\text{K N/10}$$

$$31,068 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 0715 \text{ NO}^2$$

Nitrate :

La prise d'essai est un mélange de 25 cc. de chaque solution.

La quantité de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ neutralisée est de 0 cc. 815.

$$0,815 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 039935 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

ce qui représente :

$$\frac{0,039935 \times 34 \times 46 = 0 \text{ gr. } 03749 \text{ NO}^2 \text{ pour la prise d'essai}}{98 \times 17}$$

et $0,03749 \times 4 = 0 \text{ gr. } 1499 \text{ NO}^2$, soit 0 gr. 150 pour toute la solution.

	NO ² total	NO ²	
		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 1585	0 gr. 0792	0 gr. 0792
Trouvé	0 gr. 150	0 gr. 0715	0 gr. 0785
Rendement 94,6 % en NO ² .			

Dosage N° 5.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 3145.

Solvant organique : benzène.

Solution basique : lait de chaux à 6 % en $(\text{OH})^2\text{Ca}$.

Volume écoulé : 12 litres.

Durée de l'expérience : 6 heures.

Les trois laveurs sont refroidis par de la glace.

Les solutions sont complétées à 100 cc.

Nitrite :

Solution N° 1 :

2 cc. $\text{MnO}^4\text{K N/10}$ sont décolorés par 4 cc. 8 de solution à doser.

$$\frac{100 \times 2 = 41 \text{ cc. } 666 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K } N/10.}{4,8}$$

Solution N° 2 :

2 cc. $\text{MnO}^4\text{K } N/10$ correspondent à 11 cc. de solution.

$$\frac{100 \times 2 = 18 \text{ cc. } 18 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K } N/10.}{11}$$

Solution N° 3 :

2 cc. $\text{MnO}^4\text{K } N/10$ sont réduits par 32 cc. de solution.

$$\frac{100 \times 2 = 6 \text{ cc. } 25 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K } N/10}{32}$$

soit pour l'ensemble des solutions :

$$41,666 + 18,18 + 6,25 = 66 \text{ cc. } 096 \text{ MnO}^4\text{K } N/10.$$

$$66,096 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 152 \text{ NO}^2$$

Nitrate :

La prise d'essai est égale à la moitié des solutions.

La quantité d'acide sulfurique *N* neutralisée est de 3 cc. 345.

$$3,345 \times 2 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 32781 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$\frac{0,32781 \times 34 \times 46 = 0 \text{ gr. } 30774 \text{ NO}^2 \text{ (soit } 0,308\text{)}}{98 \times 17}$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé	retrouvé
		sous forme	sous forme
		de nitrite	de nitrate
Théorie	0 gr. 3145	0 gr. 15725	0 gr. 15725
Trouvé	0 gr. 308	0 gr. 152	0 gr. 156

Rendement 97,8 % en NO².

Dosage N° 6.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 501.

Solvant : chloroforme.

Solution alcaline : soude $N/4$.

Durée de l'expérience : 9 heures.

Volume écoulé : 21 lit. 500.

Les deux premiers barboteurs sont refroidis par un mélange de glace et de sel, le troisième par de la glace.

Les solutions provenant de l'action de la soude sur le chloroforme chargé de NO^2 sont complétées à 300 cc. La solution du troisième laveur est étendue à 100 cc.

Nitrite :

Solution N° 1 :

2 cc. de $\text{MnO}^4\text{K } N/10$ sont réduits par 7 cc. 4 de solution à doser.

$$\frac{300 \times 2 = 81 \text{ cc. } 081 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K } N/10.}{7,4}$$

Solution N° 2 :

1 cc. de $\text{MnO}^4\text{K } N/10$ correspond à 20 cc. 7.

$$300 : 20,7 = 14 \text{ cc. } 492 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K } N/10$$

Solution N° 3 :

1 cc. de $\text{MnO}^4\text{K } N/10$ correspond à 72 cc. 7

soit 1 cc. 375 pour les 100 cc. de solution.

L'ensemble représente :

$$81,081 + 14,492 + 1,375 = 96 \text{ cc. } 948 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K } N/10.$$

$$\text{ou } 96,948 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 2229 \text{ ou } 0 \text{ gr. } 223 \text{ NO}^2.$$

Nitrate :

La solution N° 3 ayant été entièrement utilisée pour le dosage du nitrite, nous n'avons fait le dosage du nitrate que pour les solutions 1 et 2 avec une prise d'essai de 100 cc. de chaque.

La quantité de $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}$ neutralisé est de :

$$\begin{aligned} 3,235 \times 3 &= 9 \text{ cc. } 705 \text{ SO}^4\text{H}^2 \text{ N} \\ 9,705 \times 0,049 &= 0 \text{ gr. } 4755 \text{ SO}^4\text{H}^2 \\ \frac{0,4755 \times 34 \times 46}{98 \times 17} &= 0 \text{ gr. } 4462 \text{ NO}^2 \end{aligned}$$

		NO ²	
NO ² total		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie ...	0 gr. 501	0 gr. 2505	0 gr. 2505
Trouvé ...	0 gr. 446 + ...	0 gr. 223	0 gr. 223 + ...

Rendement 93,01 % en NO² retrouvé sous forme de nitrite.

Le rendement est calculé sur le chiffre du nitrite pour la même raison qu'au dosage N° 1.

Dosage N° 7.

Poids de peroxyde d'azote : 0 gr. 390.

Solvant : chloroforme.

Solution alcaline : potasse N/4,

Durée de l'expérience : 7 heures.

Volume écoulé : 13 lit. 500.

Les deux premiers laveurs sont refroidis par un mélange de glace et de sel, le troisième par de la glace pilée.

Les solutions provenant de l'épuisement du chloroforme des deux premiers Maquennes sont complétées à 300 cc. La solution alcaline contenue dans le troisième laveur est étendue à 100 cc.

Nitrite :

Solution N° 1 :

2 cc. $\text{MnO}^4\text{K N}/10$ sont réduits par 9 cc. 8 de solution.

$$\frac{300 \times 2}{9,8} = 61 \text{ cc. } 224 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K N}/10$$

Solution N° 2 :

1 cc. $\text{MnO}^4\text{K N/10}$ correspond à 24 cc. 5 de solution
 $300 : 24,5 = 12 \text{ cc. } 244 \text{ de } \text{MnO}^4\text{K N/10}$

Solution N° 3 :

Pâs de réduction du permanganate.

Au total :

$$61,224 + 12,244 = 73 \text{ cc. } 468 \text{ MnO}^4\text{K N/10}$$

$$73,468 \times 0,0023 = 0 \text{ gr. } 16897 \text{ NO}^2 \text{ ou } 0.169$$

Nitrate :

La prise d'essai correspond au tiers des solutions.

La quantité d'acide sulfurique *N* neutralisée est de
 2 cc. 545.

$$2,545 \times 3 = 7 \text{ cc. } 635$$

$$7,635 \times 0,049 = 0 \text{ gr. } 374115 \text{ SO}^4\text{H}^2$$

$$\frac{0,374115 \times 34 \times 46}{98 \times 17} = 0 \text{ gr. } 351 \text{ NO}^2$$

		NO ²	
		retrouvé sous forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
Théorie	0 gr. 390	0 gr. 195	0 gr. 195
Trouvé.....	0 gr. 351	0 gr. 169	0 gr. 182

Rendement 90 % en NO².

Récupération des vapeurs de NO² par des barboteurs contenant des solvants organiques

SOLVANT	Liquideur	NO ²			
		NO ² total		retrouvé sous	
		Théorie	Trouvé	forme de nitrite	retrouvé sous forme de nitrate
ORGANIQUE	alcaline			Théorie	Trouvé
TÉTRACHLORURE DE CARBONE	{ Soude Soude Potasse	0,2955	0,192+...	0,11475	0,11475
		0,462	0,3453	0,231	0,231
		0,303	0,280	0,1515	0,1515
BENZÈNE	{ Soude Lait de chaux	0,1585	0,150	0,0792	0,0792
		0,3145	0,308	0,15725	0,15725
CHLOROFORME	{ Soude Potasse	0,501	0,446+...	0,2505	0,2505
		0,390	0,351	0,195	0,195

0,0844+...

0,217

0,142

0,0785

0,156

0,223+...

0,182

La proportion entre la quantité de peroxyde d'azote retrouvée et celle de ce corps mise en expérience est plus faible que pour les dosages faits sur les solutions de peroxyde d'azote liquide dans les solvants organiques. Toutefois cette proportion est encore voisine de 90 %.

La perte qui se produit est difficile à éviter, même en prenant la précaution de bien refroidir. Elle a lieu quand on transvase la solution organique, du barboteur dans le flacon contenant la liqueur alcaline.

Pour refroidir, le mélange de glace et de sel marin donnant un abaissement de température voisin de -15° , est préférable au mélange de neige carbonique et d'acétone qui demande une plus grande surveillance et peut provoquer la solidification des produits dans les laveurs, arrêtant ainsi la marche de l'appareil.

La vitesse de passage du courant gazeux a une importance presque aussi grande que la température pour obtenir des résultats réguliers: celle qui nous a paru la meilleure est de deux à trois litres à l'heure pour l'appareil dont nous nous sommes servis.

Un essai fait avec une vitesse d'écoulement d'environ dix litres à l'heure nous a fait retrouver dans la solution alcaline du troisième barboteur une quantité de peroxyde d'azote supérieure à celle obtenue dans l'analyse des deux premiers. Les conditions de température étant les mêmes que pour les autres essais, la trop grande vitesse de passage du courant gazeux avait seule empêché le solvant de retenir le peroxyde d'azote.

CONCLUSION

Les différentes expériences que nous venons de citer, nous ont fait constater que, si l'on fait agir du peroxyde d'azote liquide sur des solutions alcalines: soude, potasse ou chaux, refroidies et en excès, on n'a pas de perte sensible en produit azoté.

Les dosages faits sur les solutions obtenues par agitation du peroxyde d'azote liquide, avec les liqueurs alcalines refroidies, donnent des quantités équimoléculaires de nitrites et de nitrates. En négligeant de refroidir ou d'agiter ces solutions, la quantité de nitrite est toujours très sensiblement inférieure à celle de nitrates.

Dans ces conditions, il n'est possible de doser le peroxyde d'azote par un simple dosage de nitrite, que si l'on a pris soin d'agiter et de refroidir la solution.

Pour faire un dosage de vapeurs de peroxyde d'azote dans une atmosphère, on peut se servir avantageusement du barboteur de Maquenne, car le courant gazeux brasse la solution alcaline et empêche que la base ne soit saturée en certains points.

On obtient ainsi des résultats réguliers en évitant une perte de nitrite au profit du nitrate par suite de phénomènes de décomposition que nous avons cités.

Le tétrachlorure de carbone, le benzène et le chloroforme ont, vis-à-vis du peroxyde d'azote, un grand pouvoir dissolvant. Les solutions ainsi obtenues abandonnent très facilement cet oxyde d'azote aux solutions alcalines.

Si l'on a soin de refroidir le solvant pour éviter les pertes, et si l'on empêche les vapeurs nitreuses de passer trop rapidement, ces corps organiques peuvent être utilisés pour le dosage du peroxyde d'azote en dilution dans l'air, par l'action ultérieure des liqueurs alcalines sur ces solutions.

Des trois solvants étudiés, le tétrachlorure de carbone est celui qui nous a donné les résultats les plus réguliers.

Pour le dosage du peroxyde d'azote il est préférable toutefois de faire agir directement l'air à analyser sur des solutions alcalines contenues dans les laveurs de Maquenne et maintenues à une température voisine de 0°. Le dosage est ainsi simplifié, et la quantité de peroxyde d'azote retrouvée au dosage dépasse ~~de~~ 95%^{de} la quantité théorique.

VU, bon à imprimer :

VU :

Le Président de la Thèse,

Le Doyen de la Faculté,

E. TASSILLY.

PAUL GUÉRIN.

VU et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KOHN ABREST. *Chimie et Industrie*, juin 1928, vol. 19, p. 979, 175 T.
- (2) HEBERT et HEIM. *Bull. Soc. Pharmacol.*, 1909, vol. 16, p. 209.
- (3) GUYE. *Revue de Chimie Industrielle*, 1910, vol. 21, p. 64.
- (4) JOLIBOIS et SANFOURCHE. *C. R. Ac. Sc.*, 1919, vol. 168, p. 235.
- (5) SANFOURCHE. *C. R. Ac. Sc.*, 1919, vol. 168, p. 307.
- (6) GEORGE CLAUDE. *B. F.*, N° 562.390.
- (7) VON LEPEL. *Ber. d. D. Ch. Ges.*, 1904, vol. 37, p. 712.
- (8) LUNGE. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1904, vol. 17, p. 1659.
- (9) RASCHIG. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1904, vol. 17, p. 1777.
- (10) DUPARC et URFER. *B. F.*, 10 juin 1920, N° 516.766.
- (11) SOCIÉTÉ D'ETUDES MINIÈRES ET INDUSTRIELLES DE FRANCE. *B. F.*, N° 599.851.
- (12) MADHAVLAL SUKHLAL SHAH et TRAMBAKLAL MOHANLAL OZA. *J. of. Chem. Soc.*, janvier 1931, p. 32.
- (13) NEELMEIER. *Ber. d. D. Ch. Ges.*, 1904, vol. 37 (2), p. 1386.
- (14) WINAND. *D. R. P.*, 1907, N° 193.696.
- (15) GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.*, 1816, 2^e série, vol. 1, p. 394.
- (16) PELIGOT. *Ann. Chim. Phys.*, 1841, 3^e série, vol. 2, p. 58.
- (17) EGOROFF. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1903, vol. 35, p. 358.
- (18) SOCIÉTÉ DE L'AZOTE FRANÇAIS. *Brevet Suisse*, 1921, N° 99.037.
- (19) BOGORODSKY. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1905, vol. 37, p. 703.
- (20) MITSCHERLICH. *Eléments de Chimie*, p. 345.
- (21) BAGSTER. *J. of. Chem. Soc.*, 1921, vol. 119 (1), p. 82.
- (22) PASCAL. *Traité de Chimie Minérale*, 1932, vol. 3, p. 158.
- (23) HASENBACH. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1871, vol. 4, p. 1.
- (24) GEÜTHER. *Liebig's Ann. Chem.*, 1888, vol. 245, p. 96.
- (25) RAMSAY. *Chem. News*, 1890, vol. 61, p. 91.
- (26) GROVES. *Chem. News*, 1890, vol. 61, p. 91.
- (27) NAUMAN. *Liebig's Ann. Chem. Supp.*, 1868, vol. 6, p. 203.
- (28) SALET. *C. R. Ac. Sc.*, 1868, vol. 67, p. 488.
- (29) BOLL. *Métalloïdes*, p. 294.
- (30) SMITH. *J. of. Chem. Soc.*, 1927, vol. 130 (1), p. 867.
- (31) MCCOLLUM. *J. of. the Am. Chem. Soc.*, 1927, vol. 49 (1), p. 28.

- (32) KLEMENC et RUPP. *Zeitsch. für anorg. u. allg. Chem.*, 1930, vol. 194, p. 51.
- (33) TASSILLY et CAMBIER. *C. R. Ac. Sc.*, 1910, vol. 151, p. 342.
- (34) SCHUMACHER. *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 1930, vol. 10, p. 7.
- (35) THOMSON et HINSHELWOOD. *Proc. Roy. Soc.*, 1929, vol. 124 A, p. 219.
- (36) HASENBACH. *J. f. prakt. Chem.*, 1871, vol. 4, p. 1.
- (37) MOISSAN. *Metalloïdes*, p. 612.
- (38) FOERSTER, BURCHARDT et FRICKE. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1920, vol. 33 (1), p. 129.
- (39) HASENBACH. *J. f. prakt. Chem.*, 1871, vol. 4, p. 1.
- (40) BESSON et ROSSET. *C. R. Ac. Sc.*, 1906, vol. 142, p. 633.
- (41) RASCHIG. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1905, vol. 18, p. 1281.
- (42) BRINER LUGRIN et MONNIER. *Helv. Chim. Acta.*, 1930, vol. 13, p. 64.
- (43) BRINER et LUGRIN. *Helv. Chim. Acta*, 1930, vol. 13, p. 76.
- (44) RASCHIG. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1905, vol. 18, p. 1281.
- (45) PIERCE et NOYES. *J. of the Am. Chem. Soc.*, 1928, vol. 50, p. 2178.
- (46) HASENBACH. *J. f. prakt. Chem.*, 1871, vol. 4, p. 1.
- (47) WIELAND. *B. d. D. Ch. Ges.*, 1921, vol. 54, p. 1776.
- (48) SCHAAERSCHMIDT. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1923, vol. 36, p. 565.
- (49) BERL. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1924, vol. 37, p. 164.
- (50) RASCHIG. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1922, vol. 35, p. 117.
- (51) EMDEN. *Ber. d. D. Ch. Ges.*, 1925, vol. 58, p. 2522.
- (52) BATTEGAY. *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 4^e série, vol. 43, p. 109.
- (53) TASSILLY et LEROIDE. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 4^e série, vol. 7, p. 623.
- (54) RAMSAY. *Eng. Pat.*, 1907, 16067 et 16068.
- (55) GUYE. *Revue de Chimie Industrielle*, 1910, vol. 21, p. 64.
- (56) BARNES. *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1926, 45 trans, p. 259.
- (57) CAMBI et SZEGOE. *Giorn. di Chim. Ind. App.*, 1927, vol. 9, p. 3.
- (58) MORRIS. *Ind. Eng. Chem.*, 1927, vol. 19, p. 1143.
- (59) COPAUX (H. et A.). *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 4^e série, vol. 39, p. 349.
- (60) WITTAKER, LUNDSTROM et MERZ. *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1930, vol. 2, p. 12.
- (61) OGIER. *Analyse des Gaz*, 1885, p. 86.
- (62) FRANCIS et PARSONS. *The Analyst*, 1925, vol. 50, p. 262.
- (63) LYME et BERL. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1906, vol. 19, pp. 807-855-881.

- (64) GEAKE et SQUIRE. *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1919, vol. 38, p. 367.
 - (65) RASCHIG. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1905, vol. 18, p. 1281.
 - (66) LUNGE. *Zeitsch. für ang. Chem.*, 1905, vol. 18, p. 60.
 - (67) SANFOURCHE. *C. R. Ac. Sc.*, 1922, vol. 175, p. 469.
 - (68) SANFOURCHE. *Bull. Soc. Chim.*, 1919, 4^e série, vol. 25, p. 638.
 - (69) KOHN ABREST. *C. R. Ac. Sc.*, 1927, vol. 184, p. 482.
 - (70) GRUTZNER. *Archiv. der Pharm.*, 1897, vol. 235, p. 241.
 - (71) ROBIN. *Journ. Ph. et Chim.*, 1898, 6^e série, vol. 7, p. 575.
 - (72) GAILHAT. *Journ. Ph. et Chim.*, 1900, 6^e série, vol. 12, p. 9.
 - (73) BUSVOLD. *Chem. Zeit.*, 1914, vol. 38, p. 28.
 - (74) PELOUZE. *Ann. Chim. Phys.*, 1847, 3^e série, vol. 20, p. 129.
 - (75) DEBOURDEAUX. *Ann. Chim. Anal.*, 1904, vol. 9, p. 3 et 55.
 - (76) HENRIET. *C. R. Ac. Sc.*, 15 et 22 avril 1901.
 - (77) BUSCH. *Ber. d. D. Ch. Ges.*, 1905, vol. 38, p. 861.
Ber. d. D. Ch. Ges., 1906, vol. 39, p. 1401.
 - (78) SALLE. *Ann. Chim. Anal.*, 1910, vol. 15, p. 103.
 - (79) SANFOURCHE. *Ann. Chim.*, 1924, 10^e série, vol. 1, p. 1.
 - (80) GUYE. *Revue de Chimie industrielle*, 1910, vol. 21, p. 64.
-

Table des Matières

Introduction.	13
Plan	15
Le Peroxyde d'azote	17
Préparation	17
Méthode suivie.	20
Conservation.	22
Propriétés	24
Récupération et dosages de NO^2	31
Dosages des nitrites.	39
Méthode employée	40
Dosages des nitrates.	45
Méthode employée	48
Action du NO^2 liquide sur les solutions alcalines refroidies	51
Essais de récupération des vapeurs de NO^2 diluées dans l'air sec, au moyen de barboteurs contenant des lessives alcalines.	63
NO^2 et les solvants organiques	73
Essai de récupération des vapeurs de NO^2 diluées dans l'air sec, au moyen de barboteurs contenant du benzène, du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone	83
Conclusion.	97
Bibliographie.	99

